BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. BLAISE, G. BERTRAND, HANRIOT, L. MAQUENNE, C. MARIE, M. TIFFENEAU.

RÉDACTEURS :

MM. V. AUGER, BLANCHETIÈRE, L. BOURGEOIS, P. CARRÉ, A. CORVISY, MARCH, MARIE, F. REVERSIN, SOMMULET, V. THOMAS, VÈZES, WAHL.

Rédacteur en chef : R. MARQUIS

ANNÉE 1921

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIX.

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6e)

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	> <
Bain-marie	B.-M.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc.
Eau de cristallisation	1,2 Aq
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100mm	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	R^t
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool.
Symétrique	sym.
Température	T.
Transformation	transf.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 NOVEMBRE 1920.

Présidence de M. ANDRÉ, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Louis-Marie-Ambroise GUILLEMIN, pharmacien de 1re classe, 41, rue d'Assas, à Paris.

M. Ernest-Marie-André AUBRY, Dr en pharmacie, 18, route de Verrières à Massy.

Sont nommés membres non résidants :

M. Pierre-Marie-Camille HOUILLON, ingénieur-chimiste à la Société anonyme des pipes Ropp, à Baume-les-Dames (Doubs).

M. S. HORSCH, chef des travaux de chimie analytique à l'Université technique, 7, rue Notara, à Athènes.

M. Leslie H. LAMPITT, D. Sc., F. I. C., Head of Research Dept., J. Lyons and Co Ld., Cadby Hall, Kensington, W. 14, Londres (Angleterre).

M. Jean LICHTENBERGER, ingénieur-chimiste de la maison Lambiotte à Prémery (Nièvre).

M. Albert Parsons SACHS, chemical engineer, 1699 Clay avenue à New-York City (U. S. A.).

M. FIORE.

M. Maurice Huysbrechts, Dr ès sciences, professeur à l'Université, 5, rue Chestret, à Liége, Belgique,

M. Régerat, pharmacien à Montmaroult (Allier).

M. Charles L. Parsons, secrétaire de l'American chemical Society.

Est proposé pour être membre résidant :

M. Gerald R. Barrett, Hôtel du Collège de France, 12, rue de la Sorbonne à Paris, présenté par MM. Moureu et Dufraisse.

Sont proposés pour être membres non résidants :

Mlle Yvonne Hébert, ingénieur-chimiste I. C. T., 18, rue d'Elbeuf à Rouen, présentée par MM. Tassilly et Carteret.

M. A. Escaïch, pharmacien, 57, rue de l'Horloge à Casablanca (Maroc), présenté par MM. Grimbert et Bougault.

M. le Directeur des Établissements Antoine Chiris, Usine de Baus-Roux, par St-Martin-du-Var (A.-M.), présenté par MM. Sommelet et Kœhler.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Précis de physique, de Marcel Boll. Éditeur : Dunod.
Synthèses et catalyses industrielles, de P. Pascal.

Sur quelques dérivés de l'aldéhyde crotonique.

MM. Moureu, Murat et Tampier ont préparé certains dérivés de l'aldéhyde crotonique jusqu'alors inconnus ou qui n'avaient pu être obtenus à l'état de pureté. Au cours de leur travail ils ont été amenés à résoudre certaines difficultés pratiques et ont amélioré certaines techniques déjà indiquées. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

1° La cyanhydrine de l'ald. crotonique $CH^3.CH=CH-CHOH-CN$ par action de HCN sur l'aldéhyde crotonique en présence de la soude comme catalyseur ;

2° Le dichlorure d'aldéhyde crotonique $CH^3CHCl-CHCl-CHO$ par fixation du chlore sur l'aldéhyde crotonique;

3° L'aldéhyde crotonique-α chloré $CH^3-CH=CCl-CHO$ par enlèvement d'HCl au dérivé dichloré à l'aide de l'acétate de soude. Les auteurs ont établi la position du Cl en α par fixation de 2 atomes de Cl et transformation en crotonchloral;

4° La cyanhydrine de l'ald. α-chlorocrotonique $CH^3.CH=CCl-$

CHOH-CN par action de HCN sur le dérivé α-chloré de l'aldéhyde crotonique en présence de soude.

Sur l'hydrogénation de l'hydrobenzamide.

M. G. Mignonac, en soumettant, en présence de nickel divisé et à température peu élevée (25-30°), l'hydrobenzamide en solution dans l'alcool absolu à l'action de l'hydrogène, établit le mécanisme de l'hydrogénation de ce composé.

Dans ces conditions, si l'on fixe 2 atomes d'hydrogène sur une molécule d'hydrobenzamide il y a formation d'ammoniac et de benzalbenzylamine. L'auteur admet que la première action de l'hydrogène et de scinder la molécule en benzalbenzylamine et benzaldimine :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5CH=N \\ C^6H^5CH=N \end{matrix}\right\rangle CH-C^6H^5 + H^2 = C^6H^5CH=NCH^2-C^6H^5 + C^6H^5CH=NH$$

Cette dernière se condense et régénère, avec élimination de gaz ammoniac, l'hydrobenzamide.

Si l'on fixe 4 atomes d'hydrogène on retrouve à côté de la benzalbenzylamine une certaine proportion de benzylamine; mais la proportion de benzylamine est inférieure à celle qui résulterait de la scission de l'hydrobenzamide suivant l'équation :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5CH=N \\ C^6H^5CH=N \end{matrix}\right\rangle CH.C^6H^5 + 2H^2 = C^6H^5CH=N.CH^2.C^6H^5 + C^6H^5CH^2NH^2$$

et la proportion de benzalbenzylamine plus grande. Ce qui confirme le mécanisme énoncé plus haut.

L'auteur indique en outre qu'il y a dans l'hydrogénation de l'hydrobenzamide ainsi pratiquée le principe d'une excellente méthode de préparation de la benzylamine.

L'isomérie éthylénique des styrolènes bromés dans la chaîne latérale.

M. Ch. Dufraisse décrit un nouveau styrolène monobromé dans la chaîne latérale. L'auteur a repris, à cette occasion, l'étude des deux qui étaient anciennement connus et a précisé certains points obscurs de leur histoire.

Il a, notamment, purifié avec soin le styrolène dit ω-bromé et fixé ses constantes physiques.

Le styrolène dit α-bromé, liquide obtenu jusqu'alors toujours très impur, a été préparé avec des précautions spéciales : l'extrême facilité avec laquelle s'oxyde à l'air cette substance empêche la purification par cristallisation à basse température. Les garanties de pureté sont donc moins grandes dans ce cas que dans le cas des autres liquides étudiés ; cependant, récemment rectifié, le produit fond à — 43°, dans un intervalle de température qui ne dépasse pas 1 degré, et, par conséquent, doit être sensiblement pur.

Le nouveau styrolène bromé est obtenu par action de la soude sur la bromobenzalacétophénone. C'est une huile incolore fondant à — 7°.

La constitution de ces trois composés a été établie en bloc par des considérations stéréochimiques, basées sur le nombre d'isomères que permet de prévoir la théorie. Il en résulte que le nouveau styrolène bromé est un isomère stéréochimique du styrolène dit ω-bromé anciennement connu, et possède la formule C^6H^5-CH = CHBr.

Analyse radioactive des sources de Bagnères-de-Luchon.

M. Lepape a poursuivi (août-septembre 1920) l'étude de la radio activité des sources de Bagnères-de-Luchon, entreprise en 1908 par MM. Moureu et Lepape. Il a dosé l'émanation du radium dans trente-neuf sources. A cet effet, l'eau est puisée au fond du griffon, par aspiration, dans un ballon où l'on a fait le vide. Puis, par ébullition, on extrait les gaz dissous et on les envoie, au moyen d'un courant d'air sec, dans l'électroscope à émanation de MM. Chéneveau et Laborde. Vingt sources contiennent plus de 10 millimicrocuries d'émanation par litre d'eau ; la plus radioactive (S. Ad. Lepape) contient $41.5.10^{-9}$ curie d'émanation par litre. Ces résultats placent Luchon au premier rang des stations radioactives françaises.

On observe toujours que les sources émergeant du granit sont plus radioactives que celles qui sourdent des schistes. Aucune relation n'apparait entre la radioactivité et la sulfuration de l'extrait sec. Mais, d'une façon générale, ce sont les sources les moins chaudes qui sont les plus radioactives. Cette observation conduit à supposer que les eaux de Bagnères-de-Luchon résultent du mélange d'eaux sulfurées, profondes, très chaudes et non radioactives et d'eaux superficielles, tièdes, non sulfurées, mais très radioactives.

SÉANCE DU VENDREDI 10 DÉCEMBRE 1920.

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Gerald R. BARRETT, Hôtel du Collège de France, 12, rue de la Sorbonne, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

Mlle Yvonne HÉBERT, ingénieur-chimiste I. C. T., 48, rue d'Elbeuf à Rouen ;

M. A. ESCAÏCH, pharmacien, 57, rue de l'Horloge à Casablanca (Maroc) ;

M. le Directeur des Établissements Antoine CHIRIS, Usine de Baus-Roux, par St-Martin-du-Var (A.-M.).

Sont proposés pour être membres résidants :

M. André LÉGIER, pharmacien, 6, rue Montthessuy, Paris (7e), présenté par MM. LEBEAU et DAMIENS ;

M. Édouard-Maurice ARQUET, ingénieur-chimiste E. P. C. I., 8, rue Adolphe-Focillon, Paris (14e), présenté par MM. LEBEAU et DAMIENS.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Antonin MASSICARD, pharmacien de 1re classe, maire de Châteaumeillant (Cher), présenté par MM. BOUGAULT et BRENANS ;

L'ÉCOLE DES MINES ET DE MÉTALLURGIE de la Faculté technique du Hainaut, à Mons (Belgique), présentée par MM. G. BERTRAND et MARQUIS.

M. le Président donne lecture d'une lettre de M. MARQUEYROL dans laquelle celui-ci, en réponse aux protestations de M. Jolibois et de M. Carré signalées dans le procès-verbal de la séance du 27 février 1920, expose les raisons qui l'ont amené à faire état des documents transmis par M. Jolibois au Service des Poudres et qui lui paraissent justifier cette manière de faire.

M. Marqueyrol ajoute, dans sa lettre, que M. Carré était d'accord avec lui pour publier leur travail.

M. Carré, présent à la séance, déclare maintenir les termes de sa précédente protestation.

Action des oxydes sur la combustion du charbon.

MM. E. Berger et L. Delmas ont montré que certains oxydes métalliques mélangés au charbon, en petite proportion, facilitent sa combustion à l'air.

D'autres oxydes diminuent la proportion de CO produit dans la combustion du charbon seul ; les plus actifs à ce dernier point de vue sont MnO^2 et Ag^2O.

Sur le nérol.

M. Béhal fait la critique du travail publié par M. Verley (*Bull.* **1919** (4), t. **25**, p. 68) sur la constitution du géraniol du linalool et du nérol.

Répétant les expériences de M. Verley, il montre que l'action de l'acide iodhydrique sur le géraniol en solution benzénique, suivie de l'action de la potasse alcoolique sur le produit formé donne naissance, non pas au nérol, comme le dit M. Verley, mais à un produit ne formant pas d'allophanate, et qui est selon toute vraisemblance, un éther-oxyde éthylique. Les constantes de ce produit sont :

$Eb_{18} = 117\text{-}125°$; $D_{13,5} = 0,852$; R. M. $= 58,065$ (Calculé : 58.23)

Celles du nérol étant :

$Eb_{15} = 115\text{-}117$; $D_{15} = 0,8832$; R. M. $= 49,18$ (Calculé : 48.85) ; allaphanate F. 101°,5.

La déséthylation de cet éther-oxyde par HI au B. M. donne la quantité théorique de C^2H^5I, mais, au lieu d'alcool, on obtient du dipentène, un peu de cymène et de terpinéol.

M. Béhal conclut qu'il n'y a lieu de rien changer aux formules généralement admises pour représenter le géraniol et le nérol.

Observations à propos du soi-disant « dibenzoylméthane vrai » de Wislicenus.

M. Ch. Dufraisse a été conduit par ses recherches à déterminer l'action d'orientation que peut exercer le groupement benzoyle C^6H^5-CO- sur la fixation ou l'élimination, dans son voisinage, d'une molécule d'acide halohydrique HX.

Au cours de ce travail, il a établi que la formule attribuée par Wislicenus à la bromobenzalacétophénone dérivant du bromure de benzalacétophénone était erronée et devait être remplacée par la formule :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CBr\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Il conclut de là que le produit de saponification de cette substance n'a aucune raison d'être considéré comme la forme cétonique du dibenzoylméthane $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$, ainsi que l'avait admis Wislicenus, il propose la formule du benzoylphényloxyde d'éthylène :

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

et il se réserve de rechercher si ce produit n'est pas l'isomère stéréochimique du produit de même formule décrit par Widman en 1916.

L'auteur a, en outre, établi la formule de la bromobenzalacétophénone provenant de la fixation de HBr sur le benzoylphénylacétylène :

$$C^6H^5\text{-}CBr{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

De cet ensemble résulte la conclusion que le groupement benzoyle $C^6H^5\text{-}CO\text{-}$ exerce la même action d'orientation que la plupart des autres groupements électronégatifs sur la fixation ou l'élimination des acides halohydriques.

Application de la volumétrie physico-chimique à l'étude des solutions.

Dans une communication antérieure (*Bull. Soc. chim.*, 9.5.1919) M. René Dubrisay avait décrit une méthode de volumétrie physico-chimique basée sur le principe suivant : la miscibilité réciproque du phénol avec une solution aqueuse de corps minéraux varie avec la concentration et la nature des substances dissoutes dans l'eau. L'intensité et même le sens du phénomène dépendent tout à la fois de la fonction chimique (base, sel ou acide) du poids moléculaire et des propriétés caractéristiques (solubilité en particulier) des composés minéraux dissouts.

Soit donc à étudier l'action réciproque de deux solutions minérales A et B; à un volume fixe v de A on ajoute des proportions variables π de B, et on constitue ainsi une série de liqueurs L. 2 cc. de chaque solution L sont mis en présence de 2 cc. de phénol;

on chauffe jusqu'à dissolution complète, puis on laisse refroidir lentement et on note la température T d'apparition du trouble. On construit une courbe en portant π en abcisse et T en ordonnée.

Le tracé de ces courbes dans divers cas particuliers a conduit l'auteur à des résultats dont il fait part à la Société :

1° L'étude de la neutralisation de l'acide sulfurique conduit à admettre l'existence du bisulfate de soude en solution, alors que la formation de ce sel ne se manifeste pas dans les méthodes de volumétrie physico-chimique actuellement employées (conductibilité électrique, cryoscopie, indice de réfraction);

2° La décomposition réversible du sulfate de soude par l'acide chlorhydrique apparaît très nettement;

3° Enfin, M. Dubrisay a étudié la formation des sulfates doubles. Les liqueurs L dont il a été parlé plus haut sont obtenues ici en mêlant des solutions A et B de deux sulfates, et, pour chacune de ces liqueurs, on compare la température de miscibilité trouvée avec celle que l'on peut calculer par la règle d'additivité au moyen des températures extrêmes. Pour un certain nombre de couples (SO^4Na^2-$SO^4(NH^4)^2$) SO^4Na^2-SO^4K^2) les températures calculées et les températures mesurées sont sensiblement identiques. Pour d'autres au contraire ($SO^4Na^2.SO^4Mg$, $SO^4(NH^4)^2.SO^4Zn$) un écart important se manifeste entre la température calculée et la température observée.

De même la formation des aluns se manifeste nettement dans le cas de l'ammonium, du potassium et du sodium et n'apparaît pas au contraire, dans le cas du lithium.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 19 NOVEMBRE 1920.

Présidence de M. R. LOCQUIN, *président.*

Causerie de M. le professeur MOREL, *sur les efforts français pour assurer la protection contre les gaz asphyxiants pendant la guerre,* qui par son exposé clair et précis a vivement intéressé l'auditoire.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Étude des mélanges binaires et ternaires rencontrés dans la fabrication synthétique de l'acide acétique (1); par MM. Paul PASCAL, DUPUY, ERO et GARNIER.

(11.1.1919)

La fabrication de l'acide acétique à partir de l'aldéhyde peut se faire, soit par oxydation directe des mélanges d'acide acétique et d'aldéhyde, soit par oxydation électrolytique des solutions sulfuriques d'aldéhyde ou de paraldéhyde.

Il peut être intéressant de connaître, dans le premier cas, la densité et le mode de fractionnement des mélanges : acide acétique, aldéhyde, eau; dans le second cas les constantes des mélanges : acide acétique, eau, acide sulfurique. C'est le relevé de ces déterminations qui fera l'objet de cette note.

I. — *Densité des mélanges : acide acétique-aldéhyde-eau.*

Nous avons admis pour densité des mélanges binaires d'acide acétique et d'eau, les chiffres donnés par Oudemans à 0°, 15° et 40° et calculé la densité à 20° par interpolation; les mélanges acide acétique + aldéhyde étudiés à 4° et à 20° indiquent une variation rigoureusement linéaire de la densité; quant aux binaires : eau-aldéhyde, ils ont fait l'objet d'une précédente note. En y joignant les chiffres donnés par l'étude des mélanges ternaires convenablement distribués sur le triangle de référence, on arrive à l'ensemble des documents suivants, tous rapportés au vide.

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 251, déposé le 11 janvier 1919.

Mélanges binaires : eau-acide acétique.

CH^3CO^2H 0/0.	D_4^{20}.	CH^3CO^2H 0/0.	D_4^{20}.
0	0.999	55	1.062
5	1.006	60	1.064
10	1.013	65	1.067
15	1.020	60	1.069
20	1.026	75	1.070
25	1.032	80	1.070
30	1.038	85	1.069
35	1.043	90	1.066
40	1.048	95	1.061
45	1.053	100	1.049
50	1.057	»	»

Mélanges binaires : eau-aldehyde.

CH^3CHO 0/0.	D_4^{20}.	CH^3CHO 0/0.	D_4^{20}.
5.4	0.9996	42.1	0.9791
7.4	1.0006	60.4	0.9240
9.9	1.0021	90.2	0.7892
17.8	1.0043	91.9	0.7865
22.2	1.0038	95.5	0.7831
26.5	1.0026	»	»
39.2	0.9846	»	»

Mélanges binaires : aldéhyde-acide acétique.

CH^3CHO 0/0	D_4^{20}.	CH^3CHO 0/0.	D_4^{20}.
9.81	1.022	67.8	0.866
22.2	0.989	83.7	0.824
34.7	0.956	95.2	0.793
55.5	0.900	»	»

Mélanges ternaires : aldéhyde-acide acétique-eau.

Composition des liquides.			D_4^{20}.
CH^3CHO.	CH^3CO^2H.	H^2O.	
12.0	43.3	44.7	1.025
13.3	55.4	31.3	1.027
14.1	0.8	85.2	1.022
14.7	13.4	71.9	1.013
16.6	29.9	53.5	1.020
17.0	10.5	72.5	1.012
18.2	59.9	22.0	1.013
19.2	20.5	60.3	1.015
19.2	10.8	70.0	1.009
19.5	74.4	6.2	1.002
20.4	20.7	58.9	1.013
20.4	9.5	70.1	1.005
20.6	6.0	73.4	1.004
21.7	11.1	67.2	1.009 (?)
31.4	9.1	59.5	0.991
31.7	15.2	53.1	0.995
41.8	42.6	15.6	0.930
44.5	15.7	39.8	0.942
60.5	27.1	12.4	7.890
78.6	10.5	4.9	0.832

La figure 1 donne une idée approchée des lignes d'égale densité dans un système de coordonnées trilinéaires, où H^2O, Ac, Ald, représentent respectivement l'eau, l'acide acétique et l'aldéhyde.

II. — *Distillation des mélanges : acide acétique-eau-aldéhyde.*

Nous avons étudié cette distillation sous la pression normale ou à son voisinage immédiat en employant un grand ballon de Wurtz contenant un 1/2 litre au moins du mélange binaire ou ternaire. La vapeur dégagée par le liquide, en pleine ébullition et par suite bien homogénéisé, était condensée d'abord par un serpentin, puis dans un flacon placé dans un mélange réfrigérant de façon à éviter

toute perte. Afin de recueillir un mélange représentant aussi exacment que possible la vapeur en équilibre avec le liquide, le ballon et la naissance du tube abducteur étaient placés dans un bain d'air porté à la température indiquée par le thermomètre plongeant dans le liquide; toute condensation perturbatrice était ainsi évitée avant la prise d'échantillon.

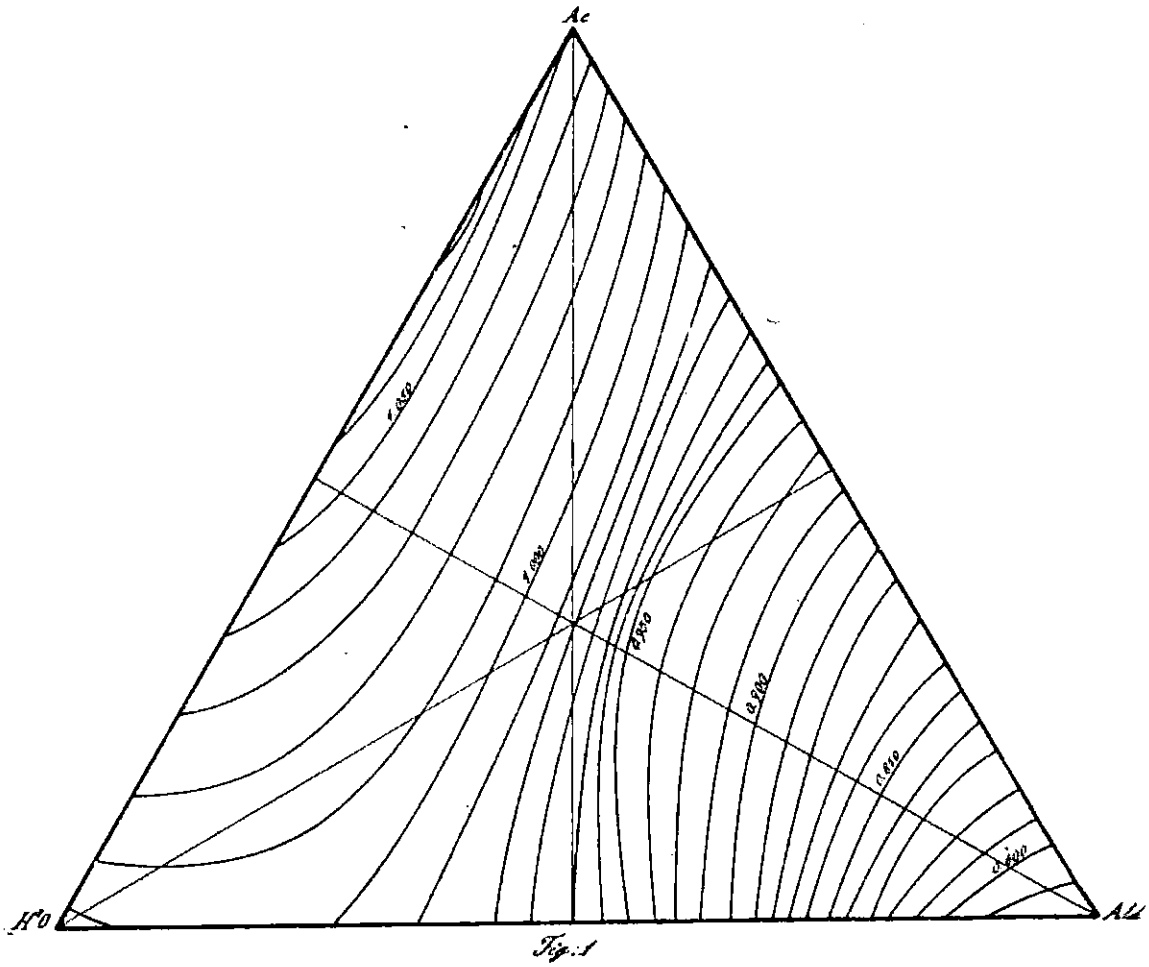


Fig. 1

L'analyse du liquide bouillant était faite après l'expérience. Les premiers centimètres cubes de vapeur condensée servant à rincer l'appareil, on recueillait seulement pour les analyses 4 à 5 cc. au distillat, de façon à ne pas modifier beaucoup la composition du liquide en expérience. Il était alors facile d'obtenir la composition moyenne du liquide et de la vapeur en équilibre pendant l'essai. Pour un certain nombre de mélanges binaires cependant, on s'est contenté, soit de prendre la température d'ébullition d'un mélange connu, soit d'analyser la vapeur émise par un liquide bouillant à une température donnée. Nous avons obtenu les résultats ci-joints :

Mélanges binaires : eau-aldéhyde.

Point d'ébullition.	Composition du liquide en aldéhyde 0/0.	Composition de la vapeur en aldéhyde 0/0.	Pression.
23.5	89.4	»	762 mm.
24.0	86	»	»
24.5	80.7	»	»
24.9	75.0	»	»
25.0	73.6	»	»
25.4	70	»	»
25.9	66.7	»	»
26.4	63.2	»	»
26.5	62.5	»	»
26.8	60	»	»
27.2	57.2	»	»
27.8	54.3	»	»
29.0	50.0	»	»
29.9	47.0	»	»
32.0	40	»	»
28.5	50.0	»	765 mm.
34.5	35.0	»	»
40.5	25.0	»	»
52.5	15.0	»	»
33.0	35 3	»	760 mm.
37.0	30.07	»	750
45.0	20.6	»	750
58.0	12.47	»	750
62.0	10.3	»	760
36.0	»	96.6	761 mm.
41.0	»	95.3	»
53.5	»	92.38	»
63 0	»	87.9	»
67.5	»	80.9	»
75.0	»	77.5	»
77.5	3.55	77.32	»
86.5	2.04	67.92	»
93 0	1.05	48.07	»
97.0	0.2	22.56	»

Mélanges binaires : eau-acide acétique.

(Pression moyenne 763 mm.)

Point d'ébullition.	Composition du liquide en acide acétique 0/0.	Composition de la vapeur en acide acétique 0/0.
100.1	5.0	4.0
100.1	10.10	7.0
100.1	15.19	11.27
100.2	20.13	15.25
100.4	25.51	18.60
100.5	30.18	22.20
100.6	40.09	29.28
101.0	49.90	36.00
101.7	60.23	47.00
102.6	69.91	57.92
104.3	80.15	70.0
108.0	90.13	82.5
111.0	95.5	90.0
115.0	99.0	97.5
118.0	100.0	100.0

Ces chiffres s'accordent parfaitement avec les résultats de l'étude de Sorel (*C. R.*, t. **122**, p. 946-1896) sur la relation existant entre la composition de l'acide acétique bouillant et la composition de sa vapeur. Comme on le sait, la phase gazeuse se différencie peu de la phase liquide, et les difficultés de concentration de l'acide acétique par distillation se trouvent justifiées.

Mélanges binaires : aldéhyde-acide acétique.

(Pression moyenne 768 mm.)

Point d'ébullition.	Composition du liquide en acide acétique 0/0.	Composition de la vapeur en acide acétique 0/0.
42	65.4	4.7
50	75.3	9.5
58	80.8	14.7
68	85.9	24.4
84	93.2	43.6

L'étude de ces trois mélanges binaires est résumée dans la figure 2.

Mélanges ternaires : eau-aldéhyde-acide acétique.

Point d'ébullition.	Composition du liquide.			Composition de la vapeur.			Pression.
	CH^3CHO.	CH^3CO^2H.	H^2O.	CH^3CHO.	CH^3CO^2H.	H^2O.	
35	46.65	35.76	17.59	96.74	0.88	2.38	764mm
39,5	40.89	42.77	16.34	96.58	1.73	1.68	»
45	31.66	47.79	20.55	94.58	1.92	3.50	»
50	26.46	52.57	20.97	93.58	2.86	3.56	»
55	20.92	55.91	23.18	90.90	4.07	5.03	»
60	19.16	58.92	21.92	»	»	»	»
35	40.88	18.01	41.11	97.96	1.09	0.95	763mm
39,5	33.29	20.61	46.10	94.82	1.09	4.09	»
45	25.34	23.10	51.55	95.20	0.85	3.95	»
50	21.04	24.83	54.13	93.50	1.17	5.33	»
55	16.44	26.45	57.11	93.40	1.30	5.30	»
60	14.48	27.19	58.33	91.03	2.55	6.42	»
70	11.27	45.91	42.82	77.33	8.85	13.82	756mm
77	8.78	47.39	43.83	74.88	10.42	14.70	»
85	6.27	49.48	44.25	65.91	13.77	20.32	»
90	4.25	50.45	45.30	49.90	19.19	30.91	»
70	11.61	63.95	24.44	82.21	7.38	10.41	»
77	8.96	65.74	25.30	76.00	14.76	9.25	»
85	6.06	68.00	25.94	62.82	21.67	15.51	»
90	4.58	69.78	25.64	49.77	29.33	20.90	»
26,3	73.44	6.64	19.92	»	»	»	766mm
27	71.90	6.80	21.30	»	»	»	»
30	58.70	10.50	30.80	»	»	»	»
32	51.90	14.56	33.54	»	»	»	»
30	62.92	25.34	11.74	»	»	»	»
32	57.05	30.45	12.50	»	»	»	»
33	52.23	34.45	13.32	»	»	»	»

La figure 3 résume ces expériences et donne en traits pleins les lignes de niveau de la surface d'ébullition des mélanges ternaires; en traits pointillés les lignes de niveau de la surface de rosée. Comme on pouvait s'y attendre, d'après l'allure générale de la figure 2, cette surface de rosée présente une partie à peine

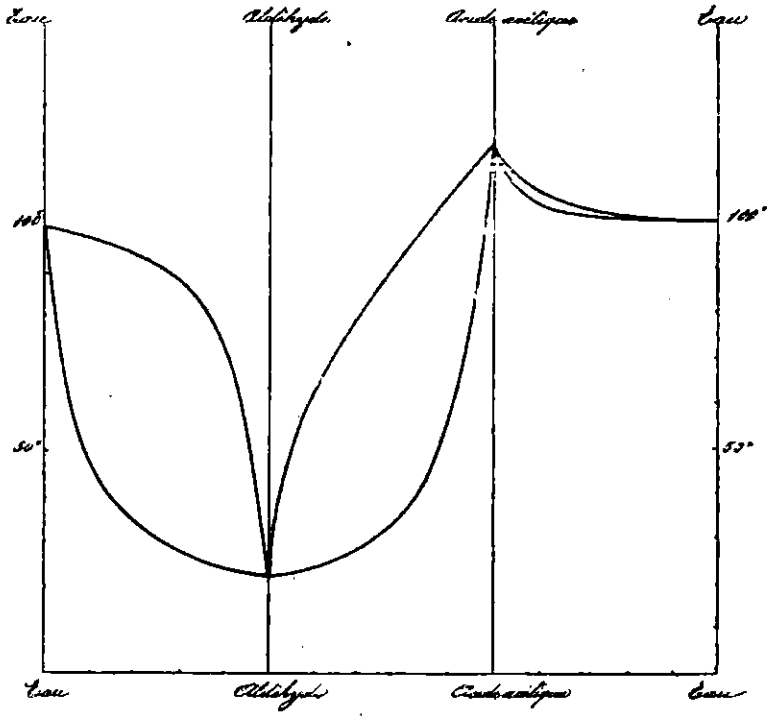

Eau
Aldéhyde
Acide acétique
Eau
100°
100°
50°
50°
Eau
Aldéhyde
Acide acétique
Eau

Fig. 2

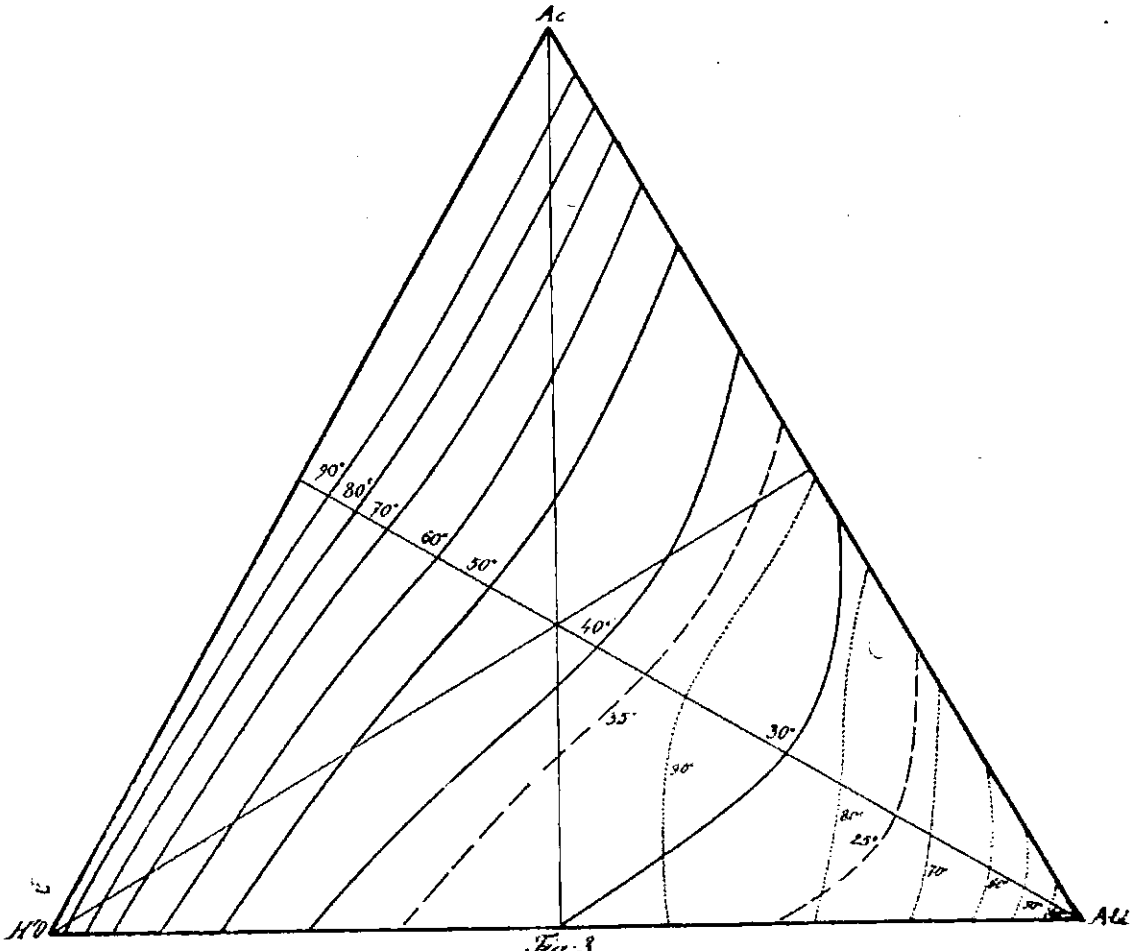

Ac
90°
80°
70°
60°
50°
40°
35°
30°
90°
80°
25°
70°
60°
50°
HO
Al

Fig. 3

inclinée, et les liquides encore très faibles en aldéhyde donnent cependant une vapeur déjà très riche en ce produit volatil. La figure 4 réduit deux à deux la plupart des points figuratifs correspondant à un liquide et à sa vapeur; on y voit entre autres choses que la proportion relative et d'eau et d'acide acétique n'est pas la même dans le liquide et dans la vapeur; dans cette dernière l'acide acétique peu volatil cède le pas à la vapeur d'eau.

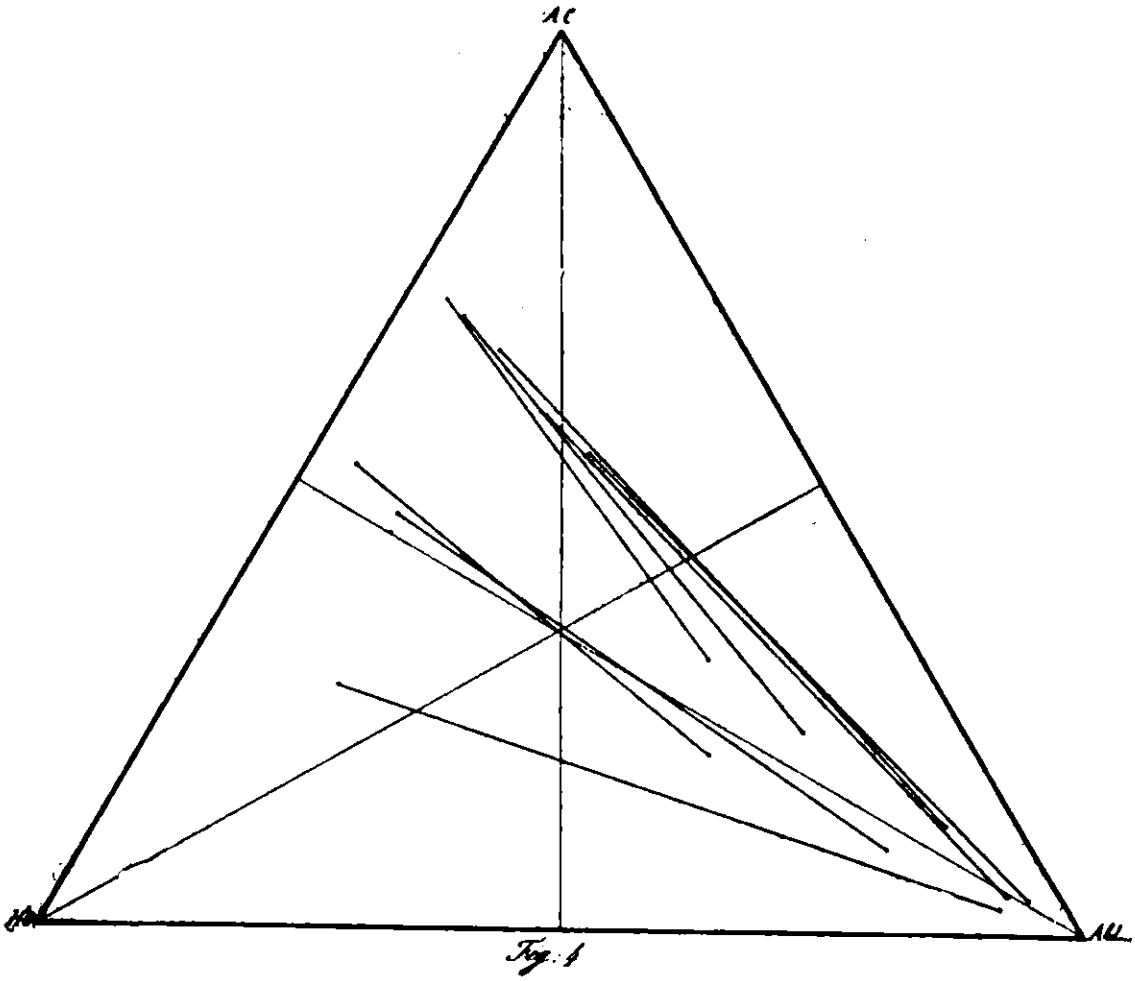
III. — *Distillation des mélanges : acide acétique-acide sulfurique-eau.*

L'ébullition du binaire eau-acide acétique est connue depuis les

Composition du liquide.			Composition de la vapeur.			Température d'ébullition.	Pression.
CH^3CO^2H.	SO^4H^2.	H^2O.	CH^3CO^2H.	SO^4H^2.	H^2O.		
10.00	89.00	1.00	50.0	»	50.0	298°	761mm
20.15	78.93	1.92	80.2	»	19.8	250	»
29.97	69.00	1.03	84.3	»	15.7	200	»
40.00	58.75	1.25	90.1	»	9.9	170	»
50.17	49.02	0.82	92.2	0	7.8	160	»
65.11	34.49	1.40	93.2	0	6.8	140	»
80.11	19.18	0.71	97.3	0	2.7	128	»
90.51	8.23	1.26	97.9	0	2.1	121	»
17.50	17.50	65.0	20.1	0	79.9	105	763
35 0	15.0	50.0	35.4	0	61.6	105	760
50.2	10.0	39.8	50.0	0	50.0	105	761
20.1	30.0	49.9	29.8	0	70.2	110	»
47.1	25.0	27.6	72.0	0	28.0	113	»
70.1	12.0	17.9	80.1	0	19.9	110	»
85.0	8.0	7.0	90.0	0	10.0	115	759
54.0	23.0	22.8	80.2	0	19.8	115	761
40.0	30.0	30.0	70.3	0	29.7	115	762
20.0	40.0	40.0	50.1	0	49.9	120	760
54.0	34.0	12.0	90.0	0	10.0	130	760
27.0	44.0	29.0	70.2	0	29.8	130	»
35.0	45.0	20.0	85.1	0	14.9	136	762
26.0	55.0	19.0	80.2	0	19.8	148	»
20.0	60.0	20 0	70.0	0	30 0	150	»
8.0	62.0	30.0	30.0	0	70.0	150	»
20.0	69.0	11.0	68.0	0	32.0	170	»
12.0	65.0	23.0	50.2	»	49.8	160	»
10.0	80.0	10.0	52.2	»	47.8	200	760
7.0	86.0	7.0	40.0	»	50.0	250	761

essais précédemment relatés; celle des mélanges eau-acide sulfurique peut être empruntée au travail de Burt (*Trans. Chem. Soc.*, t. **85**, p. **1339-1904**) ou au travail classique de Lunge. Il ne reste plus pour connaître intégralement l'ébullioscopie du mélange ternaire, qu'à relever les chiffres suivants recueillis au cours de nos essais (voir le tableau ci-dessus).

Le mode opératoire rappelait tout à fait celui qui a déjà été décrit, à cette différence près que le bain d'air destiné à empêcher



la condensation des vapeurs était porté aux environs de 120° seulement, au lieu d'atteindre la température du liquide puisqu'il s'agissait simplement d'éviter la formation d'un brouillard dans une atmosphère d'eau et d'acide acétique.

On observe un peu de carbonisation dans la distillation des mélanges sulfoacétiques riches en acide sulfurique. Cette altération se manifeste dans les liquides anhydres dès le taux de 50 0/0 d'acide sulfurique; elle est négligeable pour les autres dès qu'on descend en dessous de 50 à 60 0/0 d'acide sulfurique dans le liquide.

La figure 4 représente la correspondance point par point des liquides et des vapeurs émises, où prédominent l'eau et l'aldéhyde.

La figure 5 représente la surface des points d'ébullition dont on a tracé les lignes de niveau de 10 en 10 degrés avec en plus le lieu des fuites d'ébullition à 105°. Sur la figure 6 nous avons, comme dans une étude déjà publiée (1) sur la distillation des mélanges sulfonitriques, représenté en chaque point l'acidité des vapeurs dégagées, exprimées uniquement ici en acide acétique à

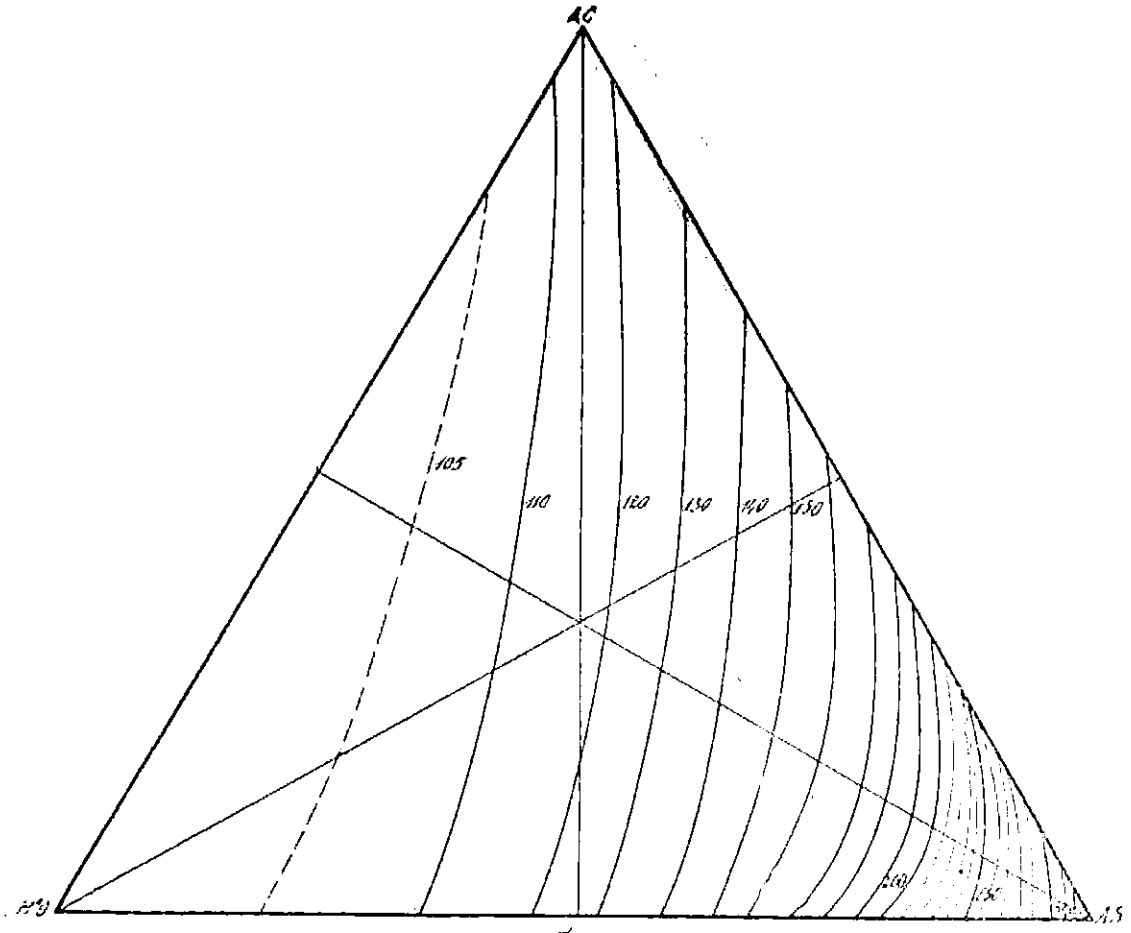


Fig. 5

cause de la non volatilité de l'acide sulfurique dans les limites que nous avons opéré. Comme dans le travail qui vient d'être cité, cette figure se prête aux remarques suivantes :

Nous regarderons encore un mélange ternaire comme ayant été monté à l'aide d'un acide acétique faible à concentrer et d'acide sulfurique pur à 100 0/0.

Quant on en suit la distillation progressive en traçant sur le plan de référence la trajectoire au point figuratif du liquide (et

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1920, (4), t. 21, p. 814.

que nous avons proposé d'appeler trajectoire de distillation, on rencontre en général trois courbes remarquables :

1° *Courbe* C_0. — Lieu des points où la tangente à la trajectoire est horizontale, c'est-à-dire du moment où la concentration en acide acétique du liquide bouillant passe par un maximum à la suite du départ prépondérant de l'eau dans les premiers moments de la distillation.

2° *Courbe* C_1. — Lieu des points où l'acide acétique qui distille

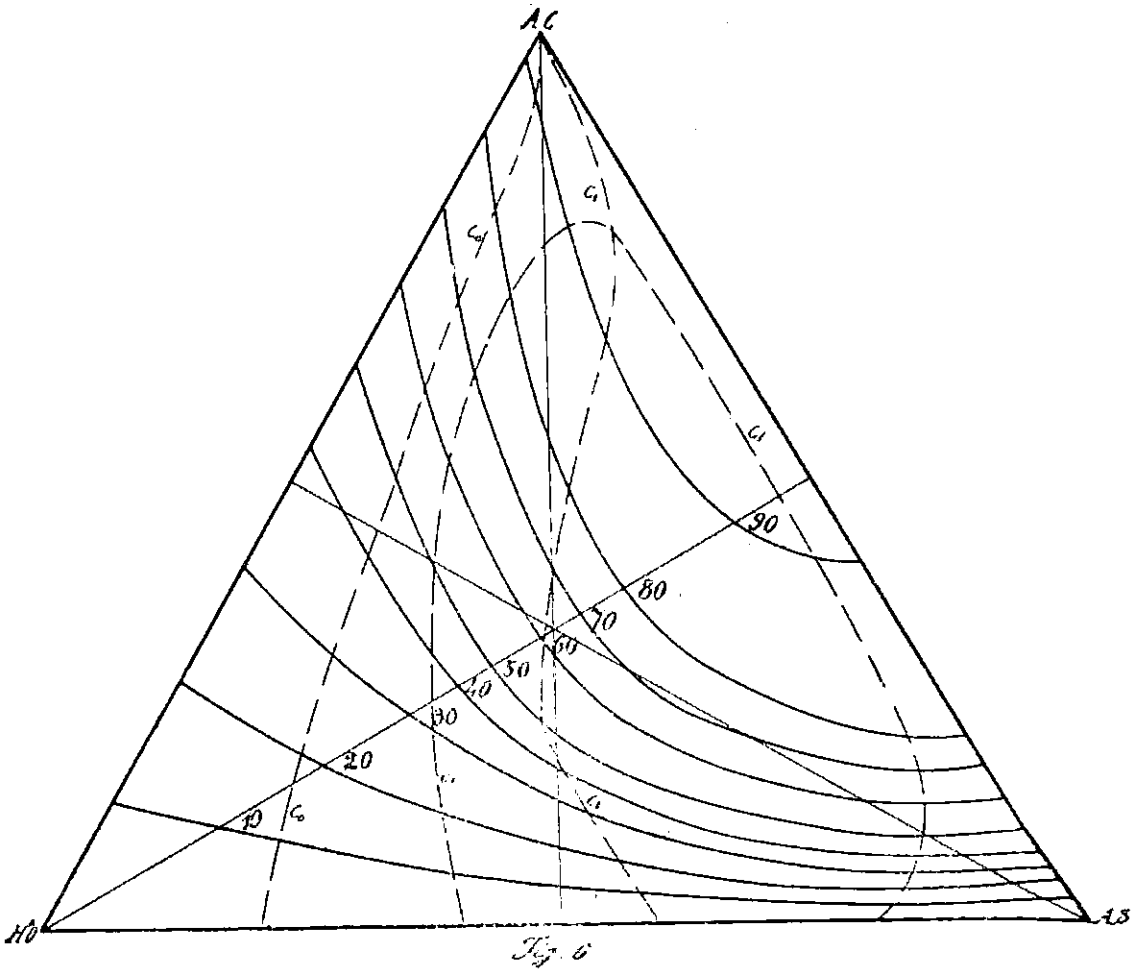


Fig. 6

atteint la concentration de l'acide faible d'où l'on est parti (tangente à la trajectoire passant par le point figuratif As de l'acide sulfurique).

3° *Courbe* C_2. — Lieu des points où la trajectoire de distillation est tangente à une des courbes d'égale concentration pour la vapeur; c'est en ce point que le liquide condensé au même moment atteint l'acidité maxima.

Il faut placer à l'intérieur de la courbe C le point figuratif initial pour réaliser, au début du moins, une concentration de l'acide acétique par son mélange avec l'acide sulfurique suivi de

distillation; en particulier on voit qu'il n'y a pas intérêt à faire l'opération dans le cas d'acides acétiques déjà fortement concentrés.

On peut dès lors transporter au cas présent tout ce que nous avons dit sur la concentration en cornue ou en colonne des mélanges sulfonitriques.

N° 2. — La dissociation du carbamate d'ammoniaque; par MM. MATIGNON et M. FRÉJACQUES.

(15.11.1920)

La dissociation du carbamate d'ammoniaque a déjà fait l'objet de recherches expérimentales effectuées à des températures où les tensions sont inférieures à la pression atmosphérique. Nous avons entrepris de compléter cette étude et d'étendre à des pressions plus élevées la détermination des états d'équilibre; la connaissance plus approfondie de ce système nous étant indispensable pour conduire logiquement certaines études ultérieures.

Nous examinerons d'abord les conditions de préparation du carbamate, puis nous exposerons les résultats de nos recherches concernant là dissociation de ce sel.

1° *Préparation du carbamate d'ammoniaque.*

Le carbamate se prépare facilement en envoyant dans un récipient bien refroidi un mélange à proportion convenable des deux gaz carbonique et ammoniac.

Les deux gaz se combinent en dégageant une quantité de chaleur considérable de 39 cal. comme l'un de nous l'a déterminé (1).

$$CO^2 \text{ gaz} + NH^3 \text{ gaz} = CO^2, 2NH^3 \text{ sol.} + 39 \text{ Cal.}$$

D'autre part, le carbamate a, dès la température ordinaire, comme nous le verrons plus loin, une tension de dissociation qui n'est pas négligeable, par exemple de 62 mm. de Hg. à la température de 20° et qui augmente rapidement avec la température. Il en résulte nécessairement que le carbamate se forme dans les régions les plus froides du récipient, c'est-à-dire sur les parois refroidies. Si l'on place à l'intérieur de ce récipient un serpentin refroidi c'est à la surface de ce serpentin que s'accumulera le sel ammoniacal. En fait, il se forme sur toutes les surfaces froides un

(1) C. MATIGNON, *Ann. Chim. Phys.*, 1908, 8e série, t. 14, p. 24.

dépôt fortement adhérent dont l'épaisseur va croissant; cette croûte rend de plus en plus difficiles les échanges calorifiques entre l'eau froide du serpentin et les corps réagissants et par suite la vitesse de combinaison se ralentit.

On pourrait activer cette vitesse en multipliant dans le récipient de réaction les surfaces refroidissantes et en les rapprochant suffisamment pour limiter l'épaisseur du sel.

On peut tourner cette difficulté en opérant comme l'un de nous l'a déjà fait (1); on conduit le gaz carbonique dans l'ammoniaque liquide, le sel se forme encore même aux températures inférieures au point d'ébullition de l'ammoniaque, il se dépose alors progressivement dans le liquide en petites lamelles isolées brillantes. La chaleur dégagée dans la combinaison est alors diminuée de la chaleur de vaporisation de deux molécules d'ammoniaque, c'est-à-dire d'un nombre voisin de 9 cal. ce qui ramène à 30 cal. la chaleur de réaction.

Il importe dans ce cas de refroidir encore les corps réactionnels. Dans ces conditions, tout au moins, en opérant avec un poids de matières correspondant aux dimensions des vases de laboratoire, on évite la croûte adhérente qui se produit toujours à partir des deux corps amenés en contact à l'état gazeux.

Dans le produit de réaction des deux gaz secs (gaz carbonique et ammoniac desséchés respectivement par leur passage l'un sur le chlorure de calcium anhydre, l'autre sur le sodium en poudre) (2) nous avons dosé l'azote sous forme d'ammoniaque par un simple dosage alcalimétrique.

Voici les résultats fournis par le dosage de quelques préparations :

		Trouvé.			
	Calculé.	1.	2.	3.	4.
N 0/0	35.89	35.82	35.75	35.62	35.9

2° *Dissociation du carbamate d'ammoniaque.*

L'étude de la dissociation du carbamate a été faite au-dessous de 100° par Naumann (3), puis par Horstmann (4), et reprise ensuite par Isambert (5).

(1) *Loc. cit.*

(2) C. Matignon, *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), t. 3, p. 353.

(3) Naumann, *Ann. Chem. u. Pharm.*, 1871, t. 160, p. 15.

(4) Horstmann, *Ann. Chem. u. Pharm.*, 1877, t. 187, p. 55 et *D. Ch. G.*, 1876, t. 9, p. 1625.

(5) Isambert, *C. R.*, 1881, t. 92, p. 919 et 1881, t. 93, p. 731.

Engel et Moitessier (1) ont effectué depuis quelques déterminations de tension à la température ordinaire et Fichter et Becker (2) ont déterminé, au moins approximativement cette même tension aux températures de 130 et 133°.

Voici les tensions mesurées par Naumann exprimées en mm. de mercure :

T.	P.	T.	P.
	mm		mm
— 15°	2,6	20°	62
5	7,5	30	124
0	12,4	40	248
2	15,7	50	470
6	22,0	55	600
10	28,8	60	770

Les tensions mesurées par Isambert sont un peu plus élevées que celles de Naumann :

T.	P.	T.	P.
	mm		mm
37°8	252	59°5	871
46,3	435	60,4	918
49,6	500	65,1	1206
53,0	601	67,6	1372
55,6	684		

Les mesures de Horstmann confirment celles de Naumann. Enfin les quelques déterminations effectuées par Engel et Moitessier ont conduit également à des pressions très voisines des pressions de Naumann.

3° *Nouvelles déterminations.*

Nous avons effectué des mesures de tension de dissociation du système à des températures où la tension atteint plusieurs atmosphères. Nous avons reconnu également que les valeurs obtenues par nous se reliaient de façon remarquable à celles de Naumann, nous ne considérerons désormais que ces dernières.

En utilisant les pressions mesurées à 0°, 30° et 60° pour déterminer les coefficients de l'équation d'équilibre, nous avons trouvé :

$$\log P = -\frac{3635}{T} - 7,045 \log T + 28,692 \qquad (1)$$

(1) Engel et Moitessier, *C. R.*, 1881, t. **93**, p. 595 et 899.
(2) Fichter et Becker, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3173.

Les pressions étant mesurées en prenant comme unité la pression atmosphérique.

Une deuxième formule a été obtenue en mettant en œuvre les pressions correspondant aux températures — 15°, 10° et 50°.

$$\log P = -\frac{4821}{T} - 15,4 \log T + 53,3586 \qquad (2)$$

Le carbamate utilisé dans nos essais était préparé par l'action réciproque des gaz carbonique et ammoniac desséchés.

Pour mesurer la tension de dissociation, le carbamate est placé dans un récipient de verre cylindrique vertical, fermé à sa partie supérieure et prolongé à la partie inférieure par un tube trois fois recourbé et terminé par une partie horizontale fermant un manomètre à air comprimé. Le carbamate repose sur le mercure qui occupe le fond du récipient.

La partie manométrique émerge seule du bain à température constante dans lequel plonge tout le reste de l'appareil.

Le bain est constitué par un grand récipient rempli d'huile dont on maintient la température constante par une agitation mécanique bien régulière et un thermo-régulateur de Schloesing dont le réservoir thermométrique recourbé renferme du toluène et du mercure.

Voici comment on procède pour une expérience : le récipient en verre qui doit contenir le carbamate est d'abord rempli d'une certaine quantité de mercure qui arrive en un certain point de la partie verticale du manomètre constituant la division C. On ferme à la lampe l'extrémité du tube manométrique en notant soigneusement la pression et la température de l'air ainsi isolé dans ce tube. On ajoute alors le carbamate dans le récipient, on l'étire à son extrémité supérieure pour en faciliter la fermeture ultérieure, et on porte l'ensemble à une température d'environ 63°, en vue de dissocier une partie de carbamate pour chasser tout l'air du récipient et le remplacer par les gaz résultant de la décomposition. On ferme alors le récipient par un trait de chalumeau.

On élève maintenant la température du bain jusqu'à la température de l'expérience et on la maintient constante en attendant que la colonne manométrique n'éprouve plus aucun déplacement. On note la division correspondante du manomètre.

Quand toutes les expériences sont terminées, on étudie le calibrage de la branche manométrique par des remplissages de mercure et des pesées correspondantes. On obtient ainsi avec précision le volume de l'air initial correspondant à la division C et les

volumes de l'air au moment de la réalisation des pressions d'équilibre.

En tenant compte de la différence de niveau du mercure dans le récipient et dans le manomètre, des températures du tube manométrique au moment des lectures, on possède tous les éléments pour le calcul des pressions. La division de la colonne du tube peut être ainsi arbitraire, cette division n'intervenant que pour fixer des points déterminés sur la colonne.

Voici, par exemple, les conditions d'une expérience effectuée à 81°.

Temps.	T du bain.	Division du manomètre.
2 heures	63°	»
4 heures	80	43,0
4 h. 30 m	81	44,1
5 heures	81	44,3
5 h. 30 m	81	44,55
6 h. 30 m	81	44,6
7 h. 30 m	81	44,6

L'extrémité du manomètre à air avait d'abord été fermée à la température de 14° et sous la pression de 756 mm., le mercure occupait alors la division prise comme 0.

Les poids de mercure occupant les volumes occupés par l'air du manomètre aux divisions 0 et 44,6 sont de $21^{gr},683$ et $6^{gr},998$. La température de la branche manométrique au moment de l'équilibre était encore de 14°.

En appliquant la loi de Mariotte, on en déduit que la pression x à l'intérieur du manomètre au moment de l'équilibre est donnée en atmosphère par la formule :

$$\frac{760\,x}{756} = \frac{21,683}{6,998} \quad \text{d'où} \quad x = 3^{atm},08$$

D'autre part le niveau du mercure dans le récipient de décomposition est à 8 centimètres au-dessous de l'axe du tube manométrique. La pression de dissociation est donc égale à la pression de l'air manométrique augmentée de la pression formée par la colonne de 8 centimètres.

Les densités du mercure à 0° et 81° sont respectivement 13,6 et 13,4, par suite la pression additionnelle est égale en atmosphère à :

$$\frac{8 \times 13,4}{13,6 \times 76} = 0^{atm},10 \text{ (1)}$$

(1) Ce terme correctif de 0,10 avait été omis, lors du calcul établissant les résultats communiqués antérieurement (*C. R.*, 1920, t. 170, p. 463).

La pression de dissociation du carbamate d'ammoniaque à 81° est donc égale à $3^{atm},18$.

Les formules de l'équilibre (1) et (2) permettent de calculer à 81° les pressions 2,92 et 3,15.

La constance de la pression d'équilibre montre qu'à cette température la transformation du carbamate en urée n'a pas encore lieu.

Une deuxième mesure effectuée à 93° nous a donné rapidement l'équilibre :

Temps.	T du bain.	Division.
3 heures.....	64°	»
3 h. 40 m.....	90	39,4
3 h. 55 m.....	93	42,0
5 heures.....	93	42,1
6 heures.....	93	42,1
6 h. 45 m.....	93	42,1

La pression d'équilibre a été trouvée égale à 5,20 atm. toutes corrections faites.

Les formules (1) et (2) donnent respectivement à 93°, 4,91 et 5,11 atm. La concordance entre les pressions mesurées et extrapolées d'après les données de Naumann est remarquable.

La formule (2) fournit d'ailleurs la meilleure concordance.

4° *Chaleur de formation du carbamate.*

Nous pouvons maintenant à partir des formules d'équilibre calculer la chaleur de la réaction :

$$CO^2 + 2NH^3 \rightleftarrows CO^2, 2NH^3$$

Nous avons :

$$p\,CO^2 \times p^2 NH^3 = K$$

en encore en appelant P comme nous l'avons fait la pression totale :

$$\frac{P}{3} \times \left(\frac{2P}{3}\right)^2 = K \qquad \text{soit} \qquad P^3 = \frac{3^3 K}{2^2}$$

par suite :

$$\log K = 3 \log P + \log \frac{2^2}{3^3}$$

Il résulte de cette relation que nous devons multiplier par 3 les

coefficients des termes de log. P pour calculer la chaleur de réaction.

$$\log K = \frac{4,821 \times 3}{T} - 15,4 \times 3 \times \log T + C^{te}$$

La chaleur de réaction à la température T étant donnée par la formule :

$$Q = -(A \times 4,57) + 2BT$$

A et B étant les coefficients des termes en 1/T et log. T dans l'expression de log. K. A la température ordinaire, c'est-à-dire au voisinage de 300° abs. nous aurons :

$$Q = 4821 \times 3 \times 4,57 - 15,4 \times 3 \times 300 = 38^{Cal},433$$

soit $38^{Cal},4$

Les mêmes calculs effectués à partir de la formule (1) nous donnent :

$$Q = 37^{Cal},2 \qquad \text{soit en moyenne} \qquad 37^{Cal},8$$

L'un de nous (1), qui a autrefois déterminé expérimentalement cette même chaleur, a trouvé 39,0 cal. à pression constante, soit 37,5 à volume constant.

Ici encore, la valeur expérimentale s'accorde parfaitement avec les valeurs déduites de l'étude de l'équilibre.

5° *La dissociation étudiée à l'aide de la formule complète de l'équilibre.*

Il peut être intéressant de calculer *a priori* ce que donnerait l'application de la formule théorique de l'équilibre en tenant compte de la modification apportée par Nernst.

$$CO^2 + 2NH^3 \rightleftarrows CO^2\,2NH^3 \text{ sol.} + 37^{Cal},5$$

On a :

$$\log \overline{pCO^2} \times \overline{pNH^3}^2 = -\frac{37500}{4,57 \cdot T} + 1,75 \times 3 \times \log T + 3,2 + 2 \times 3,3$$

3,2 et 3,3 sont les constantes chimiques respectives des gaz CO^2 et NH^3.

(1) *Loc. cit.*

Si nous introduisons dans cette formule la pression totale expérimentale P, nous obtenons :

$$\log \frac{P}{3} \times \left(\frac{2P}{3}\right)^2 = \log P^3 + \log \frac{2^2}{3^3} = 3 \log P + \log \frac{2^2}{3^3}$$

d'où l'on déduit :

$$\log P = -\frac{37500}{4,57 \times 3T} + 1,75 \log T + \frac{9,8}{3} - \frac{1}{3} \log \frac{2^2}{3^3}$$

$$= -\frac{12500}{4,57\,T} + 1,75 \log T + 3,54 = -\frac{2735}{T} + 1,75 \log T + 3,54$$

Appliquons cette formule simplifiée aux températures de 0°, 60°, 81° et 93°, nous obtenons les valeurs suivantes :

T.	T abs.	P calculé. atm	P calculé. mm	P mesuré.	R.
0°	273°	0,006	4,5	12mm,4	2,7
60	333	0,55	418,0	770mm	1,8
81	355	1,9	»	3atm,18	1,6
93	366	3,5	»	5atm,2	1,5

La dernière colonne R donne le rapport de la pression mesurée à la pression calculée. La formule complète de l'équilibre fournit donc pour la pression des valeurs trop faibles.

Le rapport de la pression calculée à la pression réelle diminue quand la température augmente, il n'est pas constant.

Il ne suffirait donc pas de modifier la constante de la formule théorique pour obtenir avec celle-ci des valeurs uniformément concordantes.

6° *Pression de dissociation aux différentes températures.*

La formule expérimentale qui s'accorde le mieux avec nos expériences

$$\log P = -\frac{4821}{T} - 15,4 \log T + 53,3586$$

nous a permis de calculer les pressions de dissociation à diverses températures.

Voici quelques-unes de ces valeurs :

T.	P. atm	T.	P. atm
100°	6,04	140°	28,9
120	14,6	145	33,8
130	20,8	150	39,4

Fichter et Becker (1) ont indiqué comme valeurs approchées pour la tension de dissociation du carbamate 36,6 à 36,9 atm. à 130° et 41 atm. à 132°. Ces pressions sont certainement beaucoup trop élevées, elles ont été obtenues dans des conditions où le carbamate se décomposait déjà en urée et eau, c'est du moins la seule explication plausible de ces écarts.

N° 3. — Sur quelques dérivés de l'aldéhyde crotonique, par MM. Charles MOUREU, Marcel MURAT et Louis TAMPIER.

(26.11.1920).

Nous avons été amenés, au cours de nos travaux chimiques de guerre, à étudier quelques dérivés de l'aldéhyde crotonique. Cet aldéhyde s'obtient aisément, à partir du paraldéhyde, quand on suit la technique établie par Delépine (2).

Cyanhydrine.

CH^3-CH=CH-CHOH-CN

I. — Lobry de Bruyn, qui essaya le premier d'obtenir ce composé, ne put réussir à l'isoler dans le produit de l'action directe de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde crotonique (3). En faisant agir le cyanure de potassium et l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde en solution éthérée, Milton et Schaak (4) obtinrent un liquide distillant à 132-136° sous 15 mm.; ce point d'ébullition est notablement plus élevé que celui de la cyanhydrine pure préparée par nous.

Nous avons utilisé avec succès la méthode appliquée par Ultée à d'autres aldéhydes (5). Dans un ballon muni d'un bon réfrigérant on mélange 35 gr. d'aldéhyde avec 18 gr. d'acide cyanhydrique pur et sec (quantité équimoléculaire + un tiers), et on ajoute 4 gouttes de lessive de soude. Un échauffement notable se produit au bout de quelques minutes, qui peut aller jusqu'à provoquer l'ébullition du mélange; on agite de temps en temps, sans refroidir (le refroidissement pourrait arrêter la réaction). Au bout d'une demi-heure environ, la température s'abaisse et la réaction paraît terminée. Après refroidissement on acidule le mélange avec de l'acide phos-

(1) *Loc. cit.*
(2) *Ann. Chim. Phys.*, (8), 1909, t. 16, p. 136.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1884, t. 42, p. 159.
(4) *Lieb. Ann.*, t. 299, p. 34-39.
(5) *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1909, t. 28.

phorique (acidité à l'hélianthine). On distille l'acide cyanhydrique en excès au bain-marie et l'on soumet le résidu à la distillation sous pression réduite (1). On a obtenu ainsi, de premier jet, 46 gr. (théorie 48gr,5) de cyanhydrine presque pure, distillant à 110-112° sous 12 mm.

En rassemblant les produits de plusieurs opérations semblables et rectifiant le tout, on a préparé un produit très pur, bouillant à 112° sous 12 mm., à 119° sous 23 mm., à 125° sous 36 mm., à 131° sous 40 mm., à 139° sous 70 mm. C'est un liquide incolore, un peu visqueux, sensiblement inodore, à saveur brûlante, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Avec le temps il se colore en jaune paille et prend une odeur légèrement cyanhydrique, $D_0^0 = 0,9813$; $D_4^{15} = 0,9675$; $D_4^{21} = 0,9633$; $n_D^{21} = 1,4460$; d'où: RM = 26,84 (calc. 26,14).

Analyse. — Le dosage d'azote par la méthode de Dumas nous a donné des résultats erronés par défaut avec le dispositif habituel, sans doute à cause de la décomposition trop rapide de la substance, avec mise en liberté d'acide cyanhydrique, lequel échappe alors en partie à la combustion. Au contraire, le procédé de Kjehldahl (acide sulfurique, mercure, sulfure de sodium) nous a donné toute satisfaction:

Subst., 0gr,5105; N 0/0, 14,22 (calc. 14,43).

II. — La cyanhydrine de l'aldéhyde crotonique n'est pas distillable sans décomposition sous la pression atmosphérique. Nous avons cherché qu'elle était la température minima de décomposition. A cet effet, nous avons chauffé lentement, au bain d'huile, sous la pression atmosphérique, 10 gr. de cyanhydrine pure, dans un ballon tubulé suivi de deux autres refroidis à — 15° et d'un flacon barboteur contenant une solution aqueuse de nitrate d'argent.

A 110° (température indiquée par un thermomètre plongeant dans le produit), il n'y a pas de décomposition sensible. A 115°, on observe dans le premier condenseur un peu de liquide. A 120-125°, la décomposition est plus active et la solution argentique commence à loucher; les 10 gr. de cyanhydrine mis en expérience peuvent être détruits à cette température en deux heures. Le liquide recueilli, qui possède une forte odeur cyanhydrique, peut être séparé par distillation en acide cyanhydrique et

(1) Il est nécessaire d'aciduler avant de distiller sous peine de voir le produit se décomposer au cours de la distillation. Nous avons reconnu que l'acide phosphorique convenait mieux que l'acide sulfurique, indiqué par Ullee, et que l'acide acétique est absolument inefficace.

aldéhyde crotonique (Eb. = 80-110°). On voit ainsi que la cyanhydrine de l'aldéhyde crotonique se dédouble en acide cyanhydrique et aldéhyde crotonique à partir de la température de 115°.

La cyanhydrine de l'aldéhyde crotonique se décompose lentement, au contact de l'eau, seule ou additionnée de soude caustique ou de nitrate d'argent, avec mise en liberté d'acide cyanhydrique. Lorsqu'on chauffe à l'ébullition à reflux la cyanhydrine (0gr,738) avec une solution au vingtième de soude caustique (100 cc.), on trouve qu'au bout d'une heure un peu plus du quart de la quantité théorique d'acide cyanhydrique a été fixé par l'alcali. De même, si l'on chauffe à reflux la cyanhydrine (0gr,65) avec une liqueur argentique décinormale (100 cc.), on fixe, en deux heures, un cinquième environ de la quantité théorique d'acide cyanhydrique.

Dichlorure d'aldéhyde crotonique.

CH^3-CHCl-CHCl-CHO

Zeisel (1) a indiqué que l'aldéhyde crotonique fixe, à froid et dans l'obscurité, 2 atomes de chlore, mais il n'a pas isolé le corps qui prend ainsi naissance. Nous avons pu aisément préparer à l'état pur ce dichlorure (aldéhyde α-β dichlorobutyrique).

On dissout 20 gr. d'aldéhyde crotonique dans 100 gr. de tétrachlorure de carbone ; dans la liqueur refroidie à 0°, on dirige un courant lent de chlore sec ; la liqueur se colore légèrement en jaune. Lorsqu'on constate que l'augmentation de poids est théorique, on chasse par un courant d'air le chlore libre, on ajoute un peu de carbonate de chaux pour neutraliser des traces d'acide chlorhydrique, on filtre, et, le solvant ayant été éliminé par distillation au bain-marie, on distille le produit sous pression réduite à la colonne Vigreux. Tout passe à 58-60° sous 20 mm. A partir de 20 gr. d'aldéhyde crotonique on a obtenu 39gr,5 de dichlorure (théorie 40gr,5).

Le corps se présente sous la forme d'un liquide incolore, qui ne tarde pas à se colorer en jaune à la lumière, puis en brun (au bout de quelques jours), en perdant de l'acide chlorhydrique. Son odeur rappelle celle du chloral. Il bout à 58-60° sous 12 mm., et il ne peut être distillé à la pression ordinaire sans décomposition (coloration brune et dégagement de HCl). Pratiquement insoluble dans l'eau, il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le

1) *Mon. f. Chem.*, 1886, t. 7, p. 359-371.

tétrachlorure de carbone. $D_4^0 = 1,2915$; $D_4^{15} = 1,2716$; $D_4^{21} = 1,2666$; $n_D^{21} = 1,4618$; d'où RM = 30,58 (calc. 30,59).

Analyse. — Subst., 0gr,4094 ; AgCl, 0gr,8302 ; Cl, 0gr,2053 ; Cl 0/0, 50,14 (calc. 50,35).

Aldéhyde crotonique α-chloré.

$CH^3-CH=CCl-CHO$

I. — Pinner (1) avait retiré des produits accessoires de la préparation du croton-chloral une huile à odeur irritante, bouillant à 147°, qui était probablement constituée en grande partie par un dérivé monochloré de l'aldéhyde crotonique.

Lieben et Zeisel (2) ont obtenu, en faisant agir l'acétaldéhyde sur l'hydrate d'acétaldéhyde monochloré en présence d'acide chlorhydrique, un produit bouillant à 148-160°, où ils ont établi la présence d'une forte proportion d'aldéhyde α-chlorocrotonique $CH^3-CH=CCl-CHO$. C'est cette dernière substance que nous avons préparé à l'état de pureté.

II. — Nous avons appliqué au dichlorure d'aldéhyde crotonique la méthode à l'acétate de soude que Piloty et Stock (8) ont indiquée pour la soustraction de 1 mol. d'acide halohydrique à des composés analogues. On chauffe à l'ébullition 65 grammes de dichlorure avec 150 gr. d'acétate de soude (2 fois 1/2 la quantité théorique pour l'élimination de HCl) et 150 gr. d'eau, et l'on dirige dans la masse un courant de vapeur d'eau, que l'on maintient jusqu'à ce que l'eau n'entraîne plus de gouttelettes huileuses. Le liquide entraîné se sépare en deux couches ; la couche inférieure, presque limpide et faiblement acide (poids 46 gr.), est soumise au même traitement par l'acétate de soude (même quantité, 150 gr.) (4). On sépare l'huile entraînée, on la lave à l'eau, on la sèche sur le sulfate de soude anhydre et on la distille dans le vide.

Le produit passe à 53-54° sous 20 mm., il bout à 146-148° sous la pression ordinaire sans décomposition sensible. C'est un liquide incolore, se colorant lentement à la lumière, à odeur

(1) *Lieb. Annal.*, 1876, t. 179, p. 31.

(2) *Mon. f. Chem.*, t. 4, p. 531.

(3) *D. ch. G.*, 1898, t. 31. p. 1385.

(4) Lors du premier traitement, on avait constaté, en dosant le chlore dans les eaux résiduaires, que le dichlorure avait perdu 87 0/0 de la quantité d'acide chlorhydrique théorique. L'examen des eaux résiduaires du second traitement montre que l'élimination est maintenant complète.

irritante, lacrymogène. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. $D_4^0 = 1,1598$; $D_4^{15} = 1,1422$; D_4^{23} 1,1404 ; $n_D^{23} = 1,478$; d'où RM = 25,93 (calc. 25,25).

Analyse. — Subst., 0gr,4680; AgCl, 0gr,6332; Cl, 0gr,1565 ; Cl 0/0, 33,45 (calc. 33,97).

III. — Les trois composés suivants peuvent théoriquement prendre naissance par soustraction des éléments de l'acide chlorhydrique au dichlorure d'aldéhyde crotonique ;

$$CH^2{=}CH\text{-}CHCl\text{-}CHO$$

$$CH^3\text{-}CH{=}CCl\text{-}CHO$$

$$CH^3\text{-}CCl{=}CH\text{-}CHO$$

Par raison d'analogie avec les composés correspondants du groupe acrylique, nous avons pensé *a priori* que notre produit devait posséder la formule CH^3-CH=CCl-CHO (aldéhyde α-chlorocrotonique). Si notre supposition était exacte, il devait fournir, par fixation de 2 at. de chlore, le composé CH^3-CHCl-CCl^2-CHO. Or, celui-ci, fort bien connu, [sa constitution a été bien établie par Lieben et Zeisel (1)], n'est autre que le croton-chloral, dont l'hydrate CH^3-CHCl-CCl^2-CHO-H^2O est employé en médecine comme hypnotique. Nous avons donc recherché si l'action du chlore sur notre produit ne conduisait pas au croton-chloral.

A une solution de la substance dans le tétrachlorure de carbone on a ajouté peu à peu, en refroidissant, une solution de chlore dans le même solvant; l'absorption, manifestée par la décoloration de la solution de l'halogène à mesure qu'on l'ajoute, est immédiate, et il y a dégagement de chaleur; lorsque 2 at. de chlore ont été fixés, la liqueur est légèrement jaunâtre. Après élimination du solvant par distillation, on obtient, avec des rendements sensiblement théoriques, un liquide bouillant à 160-165° (point d'ébullition du crotonchloral : 163-165°). Ce liquide, exposé dans une atmosphère saturée d'humidité, se convertit peu à peu en une masse cristalline blanche ; les cristaux ainsi formés fondent à 75-78°, et après recristallisation dans l'alcool absolu, à 77-78°; un mélange de ce dernier produit avec l'hydrate de croton-chloral authentique fondait au même point.

On voit qu'il ne saurait y avoir de doute sur la constitution de notre aldéhyde crotonique chloré : puisqu'il donne, par fixation de

(1) *Loc. cit.*

2 at. de chlore, le croton-chloral CH^3-$CHCl$-CCl^2-CHO, il ne peut être représenté que par le schéma CH^3-CH=CCl-CHO (aldéhyde α-chlorocrotonique). Cette formule est d'ailleurs commune à deux composés stéréoisomériques théoriquement prévus; nous n'avons pas poussé nos recherches dans ce sens.

Cyanhydrine de l'aldéhyde α-chlorocrotonique.

CH^3-CH=CCl-$CHOH$-CN

Nous avons mis en œuvre, pour préparer ce corps, une méthode analogue à celle qui nous a servi ci-dessus pour la préparation de la cyanhydrine de l'aldéhyde crotonique. A un mélange de 10 gr. d'aldéhyde crotonique α-chloré avec 4 gr. d'acide cyanhydrique (1,3 mol.), on ajoute 3 gouttes de lessive de soude; la masse s'échauffe peu à peu, et une légère ébullition apparait au bout de quelques minutes; lorsque la réaction semble terminée, on s'assure qu'une nouvelle addition de soude ne provoque pas encore une élévation de la température, on acidule le produit par quelques gouttes d'acide phosphorique (acidité à l'hélianthine), et on le rectifie sous pression réduite à la colonne Vigreux.

On obtient ainsi $11^{gr},6$ (théorie $13^{gr},1$) d'un liquide bouillant à 137-138° sous 26 mm. Il est sensiblement incolore, à odeur légèrement cyanhydrique, un peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. $D_4^0 = 1,2212$; $D_4^{15} = 1,2007$; $D_4^{21} = 1,1964$; $n_D^{21} = 1,4762$; d'où l'on tire: RM = 31,01 (calc. 31,09).

Dosage de chlore. — Subst. $0^{gr},3688$; AgCl, $0^{gr},3965$; Cl 0/0, 26,58 (calc. 26,99).

Dosage d'azote (procédé Kjeldahl). — Subst. $1^{gr},0033$; N 0/0, 10,43 (calc. 10,64).

Le corps ne distille pas sans décomposition à la pression ordinaire.

N° 4. — Sur la décomposition pyrogénée brusque de l'acide formique et la préparation de l'oxyde de carbone; par M. J.-A. MULLER et Mlle E. PEYTRAL.

(10.11.1920)

On sait que la pyrogénation de l'acide formique fournit principalement de l'hydrogène, de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

L'hydrogène et l'anhydride carbonique proviennent évidemment

d'une décomposition primaire de l'acide formique, mais l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau peuvent résulter soit d'une décomposition primaire de l'acide, soit d'une *réaction* secondaire due à la réduction de l'anhydride carbonique par l'hydrogène libre du système.

Pour savoir à quel genre de réaction il faut attribuer la présence de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau dans les produits de pyrogénation de l'acide formique, on a soumis les vapeurs de cet acide à une série de décompositions brusques, en les faisant passer rapidement dans un tube en platine, de deux millimètres de diamètre intérieur, chauffé vers 1150°, sur une longueur de 11 centimètres.

L'acide formique employé dans ces expériences bouillait à 101°,3 à la pression de 760 mm., sa densité, c'est-à-dire sa masse par unité de volume, prise par la méthode du flacon, avec pesées réduites au vide et poids vérifiés, a été trouvée égale à 1,220, à la température de 20°5; enfin la neutralisation de 0gr,2930 de cet acide a exigé 63cc,24 BaO N/10, ce qui correspond à 0,9933 d'acide pur par unité de masse.

Les résultats des expériences faites sont consignés sur le tableau suivant :

	Expériences :				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Masse d'acide, à 0,9933, évaporé	0gr,821	0gr,730	0gr,667	0gr,521	0gr,545
Durée	8sec,0	7sec,5	9sec,5	14sec,0	21sec,0
Masse d'acide pur non décomposé	0gr,337	0gr,265	0gr,199	0gr,048	0gr,017
Volume du gaz sec, à 0° et 760 mm., formé	375cc	363cc	314cc	331cc	333cc
Composition centésimale du gaz, en vol. :					
H^2	39,4	39,6	29,1	31,8	27,0
CO^2	44,8	41,9	34,9	35,8	31,7
CO	14,3	14,1	34,4	31,4	40,1
C^2H^4	1,2	1,3	1,1	0,8	1,2
C^2H^2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0
CH^4	0,1	0,0	0,3	0,1	0,0

Comme on le voit, il se produit toujours, dans ces réactions, de petites quantités d'hydrocarbures; ces hydrocarbures proviennent de la réduction directe d'une petite fraction de l'acide formique, non encore décomposé, par l'hydrogène; car s'ils résultaient de la réduction de l'anhydride carbonique ou de l'oxyde de carbone

formés, leurs quantités iraient en augmentant avec la durée des expériences; ce qui n'est pas le cas.

S'il ne se produisait pas d'hydrocarbures dans ces décompositions pyrogénées, il se formerait toujours, d'une part, volumes égaux d'hydrogène et d'anhydride carbonique et, d'autre part, volumes égaux d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau.

Nous pouvons provisoirement négliger les petites quantités d'hydrocarbures qui prennent naissance et calculer les coefficients de décomposition ou de réaction relatifs aux décompositions ou aux réactions qui fournissent, d'une part, l'hydrogène et l'anhydride carbonique et, d'autre part, l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau, c'est-à-dire, — en supposant d'abord que l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau proviennent d'une décomposition primaire, — les coefficients x_1 et x_2 des deux décompositions du premier ordre :

$$HCO^2H = H^2 + CO^2$$

$$HCO^2H = H^2O + CO$$

Ces coefficients sont respectivement égaux aux rapports des nombres de mol.-milligr. de CO^2 et de CO formés au nombre de mol.-milligr. correspondant d'acide formique pur évaporé.

D'autre part, en désignant par n le nombre moyen de mol.-milligr. qui ont traversé le tube en platine par seconde, c'est-à-dire, la demi somme des nombres de molécules à l'entrée et à la sortie du tube divisée par la durée des expériences, on peut dresser le tableau suivant :

	Expériences :				
	I.	II.	III.	IV.	V.
n	2,84	2,75	2,04	1,15	0,81
x_1	0,422	0,462	0,340	0,471	0,401
x_2	0,135	0,145	0,335	0,413	0,508
$\frac{x_1}{x_2}$	3,12	3,19	1,01	1,14	0,79

Si la formation d'oxyde de carbone était due à une décomposition du premier ordre, les différents rapports $\frac{x_1}{x_2}$ devraient être égaux, ainsi que l'un de nous l'a précisé dans une note récente; (1) on voit qu'il n'en est pas ainsi. Donc, dans la pyrogénation de l'acide formique, l'oxyde de carbone provient d'une *réaction secon-*

(1) *C. R.*, t. **169**, p. 793.

daire, réaction qui est nécessairement la réduction de l'anhydride carbonique par l'hydrogène libre.

Ainsi la pyrogénation de l'acide formique est principalement le siège des deux réactions *successives* :

(1) $$HCO^2H = H^2 + CO^2$$

(2) $$H^2 + CO^2 = H^2O + CO$$

S'il ne se produisait pas, en même temps, de petites quantités d'hydrocarbures, le coefficient de *décomposition* x de la réaction 1) serait égal à la somme $x_1 + x_2$ des deux coefficients trouvés plus haut. Mais, par suite de la formation de ces hydrocarbures, une fraction m d'acide est, en somme, éliminée progressivement pendant la durée des réactions; comme cette fraction est petite, on peut déterminer ainsi qu'il suit le terme correctif à ajouter à la somme $x_1 + x_2$ pour obtenir x. Soit, à un moment t, μ la masse d'acide non encore décomposé en supposant qu'il ne se produise pas d'hydrocarbures et λ la constante de vitesse de décomposition de la réaction (1); la quantité dq d'acide qui se décompose alors pendant le temps dt est égale (1) à :

$$dq = \lambda(\mu - mt)\,dt$$

Si l'on prend pour unité la durée de la réaction, on a donc :

$$q = \int_0^1 \lambda\mu\,dt - \frac{m\lambda}{2}$$

En désignant par M la masse totale d'acide décomposé pendant la réaction, on a :

$$x_1 + x_2 = \frac{q}{M} \qquad \text{et} \qquad x = \frac{1}{M}\int_0^1 \lambda\mu\,dt$$

d'où :

$$x = x_1 + x_2 + \frac{m\lambda}{2M}$$

On détermine m d'après la richesse des gaz en hydrocarbures et les équations chimiques de formation de ces hydrocarbures et λ, en cherchant la constante moyenne de vitesse de décomposition. avec $x = x_1 + x_2$ comme première approximation. En opérant par approximations successives, on trouve $\lambda = 2{,}544$.

Le tableau suivant montre la concordance entre les valeurs de x ainsi trouvées et les valeurs calculées par l'expression :

$$x = 1 - e^{-\frac{2{,}544}{n}}$$

(1) *Loc. cit.*

dans laquelle $\frac{1}{n}$ représente le temps t.

	Expériences :				
	I.	II.	III.	IV.	V.
n.....	2,84	2,75	2,04	1,15	0,81
x calculé.....	0,59	0,61	0,71	0,89	0,96
x trouvé.....	0,59	0,64	0,71	0,92	0,95

Dans ces expériences, l'unité de temps ($n = 1$) correspond à environ cinq millièmes de seconde.

Quant à la *réaction* du second ordre (2), c'est une réaction bimoléculaire non limitée simplement catalysée par l'élévation de la température. En désignant par χ la fraction de x qui a réagi suivant (2) au bout du temps t, V le volume moléculaire du système gazeux à cette époque (1) et k la constante de vitesse de réaction, on a :

$$\frac{d\chi}{V} = k\left(\frac{x-\chi}{V}\right)^2 dt$$

d'où :

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{k}{V}(x-\chi)^2$$

Comme pour $t = o$, on a $x = o$ et $\chi = o$, on voit que, dans les premiers moments, la décomposition (1) seule se produit. La dernière équation différentielle montre aussi qu'à une pression suffisamment élevée la vitesse de la réaction (2) pourrait devenir assez grande, — V étant d'autant plus petit que la pression est plus élevée, — pour que la molécule d'acide formique parut se décomposer *directement*, ou sensiblement, en oxyde de carbone et eau.

De ce que ce dernier genre de décomposition ne se produit pas, même à température élevée, on voit que, dans la préparation de l'oxyde de carbone par action de l'acide formique sur l'acide sulfurique, ce dernier ne joue pas un simple rôle de déshydratant, mais qu'il agit comme catalyseur chimique, en donnant très pro-

(1) En désignant par v centimètres cubes le volume occupé, à l'instant initial, par une molécule-milligr. d'acide formique gazeux, on a, à pression et à température constantes — conditions à peu près réalisées dans ces expériences — la relation $V = v(1 + x)$. La température du tube en platine pouvait, dans ces expériences, facilement être maintenue sensiblement constante, même pour les grandes vitesses de passage des vapeurs d'acide formique, parce que la décomposition $HCO^2H = H^2 + CO^2$ n'absorbe, tous corps gazeux, que 2,4 cal.-gr. par mol.-milligr. et que la réaction *secondaire*, $H^2 + CO^2 = H^2O + CO$, n'en absorbe que dix, dans les mêmes conditions.

hablement naissance à de l'eau et du sulfate acide de formyle SO^4HCOH, corps peu stable qui se décompose, au fur et à mesure de sa formation, en oxyde de carbone et acide sulfurique régénéré.

N° 5. — Sur le mode de décomposition pyrogénée, à haute température, du propénol; par Mlle Eglantine PEYTRAL.

(10.11.1920)

Des expériences sur les décompositions pyrogénées brusques, à haute température, du méthanol (*C. R.*, t. **165**, p. 703), puis de l'éthanal, de la métaldéhyde et de l'éthanol (*Bull.*, t. **27**, p. 34) ont montré ces décompositions telles que la molécule des corps étudiés se « déforme le moins possible ». Des expériences analogues répétées avec le propénol conduisent au même résultat, quant à la déformation de la molécule de ce corps.

Des essais préliminaires ont permis de déterminer les produits de décomposition de l'alcool allylique du commerce rectifié deux fois sur la potasse et deux fois sur la baryte anhydre : évaporation d'une dizaine de grammes de ce corps dans l'appareil à décompositions pyrogénées décrit précédemment et traitement d'une partie des produits gazeux recueillis par du brome pur, dans la chambre noire. Lavage à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, du liquide huileux obtenu. Le mélange gazeux est composé surtout de gaz absorbables par l'acide sulfurique fumant; son odeur est alliacée, sans qu'il contienne d'allylène — simplement une trace d'un précipité rouge, indiquant une petite quantité d'acétylène, avec une solution ammoniacale de chlorure cuivreux. — En outre ce mélange renferme un peu plus du quart de son volume d'oxyde de carbone, de l'hydrogène et quelques centièmes de méthane.

Les bromures d'hydrocarbures non saturés obtenus sont soumis à la distillation. La densité du liquide distillé parait indiquer un mélange composé surtout de bromure d'éthylène et de bromure de propylène. Le résidu de la distillation — séparé d'une très petite quantité de cristaux — brûlé dans la bombe de Bertbelot avec une pastille de camphre et en présence d'une solution aqueuse de sulfite de sodium destinée à absorber les vapeurs de brome formés pendant la combustion dans l'oxygène comprimé, est principalement composé de bromure de propylène. Ce résultat, rapproché du précédent, indique que les gaz qui se combinent au brome, à froid et dans l'obscurité, sont sensiblement composés d'un mélange de 51 volumes d'éthylène et de 49 volumes de propylène.

Pour vérifier ces résultats, on soumet à la pyrogénation une nouvelle quantité de propénol. Une partie du gaz recueilli sert à déterminer les gaz absorbables par l'acide sulfurique fumant, l'acétylène, les vapeurs de benzène, l'oxyde de carbone, l'hydrogène et le méthane; l'autre est soumise à l'analyse élémentaire.

Résultats : Pour 100 volumes de gaz supposé sec :

Volumes de gaz absorbables par H^2SO^4	49.9
— d'acétylène	1.5
— de vapeurs de benzène	0.4
— d'oxyde de carbone	31.7
— d'hydrogène	10.9
— de méthane	7.5

Si l'on admet alors que, outre les petites quantités d'acétylène et de vapeurs de benzène, les gaz absorbables par l'acide sulfurique ne renferment que de l'éthylène et du propylène, respectivement dans les proportions de 51 et 49 volumes, on peut représenter de la façon suivante la composition, par litre, du gaz recueilli supposé sec :

	lit	C. gr	H. gr
C^2H^4	0,245	0,262	0,014
C^3H^6	0,235	0,377	0,062
C^2H^2	0,015	0,016	0,001
C^6H^6	0,001	0,013	0,001
CO	0,317	0,170	0,000
H	0,109	0,000	0,010
CH^4	0,075	0,040	0,014
	1,000	0,878	0,133

L'accord est assez satisfaisant entre lés proportions d'hydrogène et de carbone indiquées dans ce tableau et celles données par l'analyse élémentaire de la fraction du gaz réservée à cet effet : respectivement 0gr,0471 et 0gr,0466 pour l'hydrogène, 0gr,3112 et 0gr,3095 pour le carbone.

Cette composition du gaz obtenu par pyrogénation du propénol indique comme probable la décomposition primitive de cet alcool suivant les deux réactions du premier ordre :

(I) $$CH^2{=}CH{-}CH^2OH = CH^2{=}CH{-}C\begin{cases}\!\!/\!\!/ O\\ H\end{cases} + H^2$$

(II) $$CH^2{=}CH{-}CH^2OH = CH^2{=}C{=}CH^2 + H^2O$$

Mais la plus grande partie de l'allène ou propadiène de la réac-

tion II fixe, à la température de l'expérience, H^2 par molécule pour se transformer en propylène, tandis qu'une faible proportion de cet allène donne de l'hydrogène, de l'acétylène, de la benzine, et probablement des carbures encore plus pauvres en hydrogène, surtout lorsque la vitesse de passage des vapeurs dans le tube de platine est faible.

L'acroléine ou propénal de la réaction I donne lieu, se décomposant en grande partie, à une réaction du second ordre :

$$\text{(III)} \qquad CH^2{=}CH\text{-}C\begin{cases}\diagup\!\!\!\diagup O \\ H\end{cases} = CO + CH^2{=}CH^2$$

Une fraction de l'éthylène qui apparaît ici se décompose à son tour en donnant principalement du méthane et du carbone libre, carbone dont la présence est constatée surtout sous la forme de graphite dans le tube à pyrogénation en platine.

Une partie de l'acroléine non décomposée suivant la réaction III se retrouve à l'état libre dans le liquide condensé dans le réservoir en platine — précipité d'argent à froid avec le réactif argentique des aldéhydes. — Enfin une autre partie de cette acroléine est entraînée avec les gaz et se dissout dans l'eau de la cuve servant à recueillir ces derniers.

Pour caractériser de façon plus certaine l'acroléine, on utilise une remarque de Mulder (*Dict.* Wurtz supp. p. 47), à savoir que ce corps donne avec l'hydrogène sulfuré un liquide sulfuré huileux, insoluble dans la plupart des dissolvants.

Par saturation avec H^2S du liquide du réservoir en platine préalablement étendu d'eau, on obtient un composé huileux un peu jaunâtre, d'odeur très désagréable. Une petite masse de ce liquide est brûlée dans la bombe de Berthelot avec une pastille de camphre, en présence d'un peu de brome et d'eau (1), tandis que la masse restante est brûlée dans un courant d'air lent. Ces expériences donnent la composition centésimale suivante de ce produit sulfuré :

Soufre	56.64
Hydrogène	6.23
Carbone	36.88
	99.75

Ce composé ne contient donc pas d'oxygène. Donc, dans l'action

(1) Il est préférable, dans ce cas, de remplacer le brome par de l'acide nitrique.

de l'H^2S sur l'acroléine, l'oxygène de cette aldéhyde est complètement substituée par du soufre. D'autre part, la forte teneur en soufre de ce composé exige, par molécule à trois atomes de carbone, la présence de deux atomes de soufre. Un composé sulfuré répondant à ces conditions serait celui résultant de l'action de deux molécules de H^2S sur une molécule d'acroléine avec départ d'une molécule d'eau, c'est-à-dire un propane-thiol-thial :

$$CH^3\text{-}CH{=}(SH)\text{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup S\\ \diagdown H\end{matrix} \quad \text{ou} \quad CH^2(SH)CH^2\text{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup S\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Un pareil composé exige S = 60.39, H = 5.71, C = 33.90. Ces nombres sont assez éloignés de ceux trouvés, mais il faut remarquer que le liquide traité par l'hydrogène sulfuréé contient de petites quantités d'hydrocarbures. Or, une solution de propane-thiol-thial contenant seulement six centièmes d'hydrocarbures C^nH^{2n} donnerait à l'analyse : S = 56.77, H = 6.23, C = 37.00, nombres très voisins de ceux trouvés.

Les corps principaux qui prennent naissance dans la décomposition pyrogénée du propénol étant déterminés, une série d'expériences permet de déterminer l'ordre des réactions de décompositions toujours en « joignant à la connaissance de la masse des corps ayant pris naissance, celle des coefficients de réaction du système au bout d'un temps très court ».

Le tableau suivant indique les résultats des expériences : n représente, comme d'habitude, le nombre moyen de molécules mgr. de gaz ayant traversé le tube en platine par seconde. Les valeurs de x_1 et de x_2 représentent respectivement les rapports moléculaires de la somme de l'acroléine et de l'oxyde de carbone formés, à l'alcool évaporé et du propylène (1) à cette même masse d'alcool ; c'est-à-dire que ces valeurs sont les coefficients de réaction des réactions I et II dont il a été question plus haut.

Il est facile de voir sur ce tableau que les valeurs des coefficients des réactions I et II sont sensiblement indépendantes des valeurs de n, c'est-à-dire de la durée de ces réactions. Ces réactions sont

(1) Ce propylène provient de l'hydrogénation de l'allène formé dans la réaction II. Au volume de propylène trouvé dans le gaz, il faut ajouter, pour calculer x^2, celui provenant de la décomposition de l'allène primitif suivant les réactions :

$$2C^3H^4 = 3C^2H^2 + H^2 \quad \text{et} \quad 2C^3H^4 = C^6H^6 + H^2$$

donc du même ordre, du premier puisqu'il s'agit de la décomposition de la molécule primitive.

	Expériences :			
	A.	B.	C.	D.
Masse d'alcool évaporé	1318mgr	954	635	460
Durée	16sec	13	14	15,6
Masse acroléine libre	158mgr	122	73	92
Volume gazeux mesuré sur l'eau	319cc,0	310,2	316,9	302,7
Température	26°,0	28,7	28,3	28,2
Pression	761mm,0	756,8	753,5	758,5
Volume du gaz sec à 0° et 760 mm.	281cc,0	268,7	273,9	263,5
Composition centésimale du gaz sec :				
C^2H^4	24,4	21,3	20,1	22,9
C^2H^6	29,7	22,3	20,3	21,2
C^2H^2	0,0	1,0	1,8	0,5
C^6H^6	0,0	0,1	0,0	0,2
CO	29,2	30,5	29,4	30,2
H^2	11,9	15,6	19,1	14,7
CH	4,8	6,2	9,3	7,3
Valeurs de n	1,58	1,47	0,76	0,99
— x_1	0,29	0,35	0,62	0,48
— x_2	0,16	0,17	0,33	0,27
— $\frac{x_2}{x_1}$	0,55	0,49	0,53	0,36

Le coefficient x_1 est sensiblement double du coefficient x_2 dans les quatres séries d'expériences. Cela indique que, sur trois molécules qui se décomposent, deux le font suivant la réaction I. La décomposition principale est donc celle qui se produit avec la moindre déformation moléculaire.

Des données du précédent tableau on peut déduire les valeurs du rapport moléculaire de l'oxyde de carbone formé à l'alcool évaporé. r désignant ce rapport, on a :

	Expériences :			
	A.	B.	C.	D.
Valeurs de r	0,16	0,22	0,33	0,45
— n	1,58	1,47	0,99	0,76
— $\frac{r}{x_1}$	0,55	0,63	0,69	0,73

Le rapport $\frac{r}{x_1}$, x, étant le coefficient d'une réaction du premier

ordre varie avec n : la réaction qui donne naissance au CO n'est donc pas du premier ordre. L'oxyde de carbone ne provient donc pas de la décomposition du propénol mais de celle du propénal. Il prend bien naissance conformément à la réaction III qui est du second ordre.

N° 6. — Sur le mode de décomposition pyrogénée, à haute température, du benzène et de l'aldéhyde benzoïque ; par Mlle Eglantine PEYTRAL.

(10.11.1920)

I. — *Benzène.*

Les produits gazeux recueillis sur la cuve à eau dans la pyrogénation du benzène sont principalement composés d'hydrogène avec quelques centièmes de vapeurs de benzène et quelques centièmes de méthane. Une certaine quantité de carbone libre existe aussi dont la majeure partie se dépose dans le tube en platine, sous la forme d'une mince couche de graphite.

Les proportions de ces gaz, dans les deux expériences faites avec des vitesses de passage des gaz différentes sont respectivement de 94 0/0 d'hydrogène et de 3 0/0 de méthane et 92 0/0 d'hydrogène pour 5 0/0 de méthane.

A la fin de chaque expérience on trouve dans le réservoir de l'appareil à pyrogénation un liquide coloré légèrement en jaune paille très clair. Soumis à la distillation, ce liquide fournit du benzène et laisse un résidu cristallin principalement composé de diphényle (1).

La réaction principale de la pyrogénation du benzène à haute température est celle qui donne naissance au diphényle et à l'hydrogène :

$$2C^6H^6 = C^{12}H^{10} + H^2$$

Cette réaction est bien celle qui exige la déformation moléculaire la moins grande.

(1) Point de fusion : 69.2.
Combustion :

	Nombres trouvés.	Nombres calculés pour le diphényle.
C 0/0	93.2	93.44
H 0/0	6.8	6.56

L'hydrogène provenant de la décomposition du benzène en diphényle et hydrogène ne représente qu'une partie — les 2/3 environ — de l'hydrogène formé pendant la pyrogénation. Le reste est dû à une décomposition plus profonde en méthane, carbone et hydrogène soit du benzène lui-même, soit d'une partie du diphényle d'abord formé, ce qui est plus probable car la stabilité du benzène est très grande : dans l'une des expériences, bien que la vitesse de passage des gaz dans le tube n'ait pas dépassé 1/2 molécule gr. par seconde, la masse de benzène décomposée a été inférieure aux deux centièmes de la masse totale des vapeurs de ce corps ayant traversé le tube de platine.

II. — *Aldéhyde benzoïque.*

Les produits de décomposition sont : oxyde de carbone, hydrogène, vapeurs de benzène, diphényle, anthracène (1) en très faible proportion et qui se forme probablement par condensation en milieu hydrogéné, à haute température, entre deux molécules d'aldéhyde benzoïque :

$$2\,C^6H^5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + H^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\ |\\ CH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 + 2\,H^2O$$

enfin une petite quantité de carbone libre, dont une fraction dans le tube de platine sous la forme de graphite, et du méthane.

La formation de diphényle et de carbone libre ne provient pas d'une décomposition partielle du benzène, hydrocarbure principal de la pyrogénation du benzène-méthylal. Cette décomposition, qui se produit certainement, ne saurait fournir qu'une trace de diphényle et une trace négligeable de carbone.

Dans la pyrogénation de l'aldéhyde benzylique, on a donc sûrement affaire à deux réactions du premier ordre : une réaction principale donnant naissance à de l'oxyde de carbone et du benzène :

$$(1)\qquad C^6H^5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} = CO + C^6H^6$$

et une réaction d'importance beaucoup moindre à laquelle est due

(1) Fusion à 213°.

la formation de diphényle :

$$(II) \qquad 2C^6H^5C\begin{cases}O\\H\end{cases} = C^{12}H^{20} + 2CO + H^2$$

L'anthracène semble également dû à une réaction du premier ordre comme on l'a dit plus haut, mais presque négligeable au point de vue quantitatif.

Enfin le méthane et le carbone libres proviennent probablement d'une décomposition partielle du diphényle, comme dans la pyrogénation du benzène.

Des expériences ont été faites qui ont permis de dresser le tableau suivant où N_1 désigne le nombre de molécules mgr. d'aldéhyde qui ont pénétré dans le tube en platine; N_2 le nombre de molécules qui en sont sortis, n ce nombre moyen par unité de temps, x_1, x_2, x_3, les coefficients de réaction respectifs des réactions I, II et III.

Dans les calculs, on n'a pas tenu compte, en général, de la décomposition du benzène, sauf dans l'expérience A où l'on a admis une décomposition de 0.03 molécules mgr. et dans l'expérience D où l'on a pris 0.02 molécule mgr.

	Expériences :			
	A.	B.	C.	D.
Masse d'aldéhyde évaporée.....	7950^{mgr}	7340	4888	831
Durée.....	133^{sec}	64	[illegible]2	45
Masse de benzène condensé.....	1220^{mgr}	605	629	292
Volume de gaz humide.....	716^{cc},8	301,4	318,2	195,8
Pression.....	758^{mm},0	744,9	762,0	762,5
Température.....	15°,0	12,5	11,0	14,5
Volume de gaz sec à 0° et 760 mm.	664^{cc},4	278,4	302,7	183,5
Composition du gaz sec :				
C^6H^6.....	3,7	3,8	3,2	2,0
C^2H^2.....	0,0	0,0	0,1	0,3
CO.....	72,8	82,1	79,8	62,7
H^2.....	21,5	13,1	15,8	33,2
CH^4.....	2,0	1,0	1,1	1,8
Valeurs de n.....	0,52	1,17	1,00	0,25
— x_1.....	0,30	0,12	0,18	0,50
— x_2.....	0,08	0,03	0,05	0,15
— x_3.....	0,45	0,19	0,23	0,79

Si l'on prend les rapports des différentes valeurs de x_2 aux valeurs correspondantes de x_1, on a :

	Expériences :			
	A.	B.	C.	D.
Valeurs de n.....	0,17	1,00	0,52	0,25
— $\frac{x_2}{x_1}$.....	0,25	0,28	0,27	0,30

Les rapports des coefficients de réaction des décompositions

(I) $$C^6H^5C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} = C^6H^6 + CO$$

(II) $$2C^6H^5C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} = C^{12}H^{10} + 2CO + H^2$$

sont sensiblement indépendants de n, c'est-à-dire du temps. Ces deux réactions sont donc bien du même ordre, c'est-à-dire du premier, puisque la réaction qui donne naissance au benzène et à l'oxyde de carbone est évidemment du premier ordre.

Prenant maintenant les produits de x_3 par les valeurs correspondantes de n on a :

	Expériences :			
	A.	B.	C.	D.
Valeurs de n.....	1,17	1,00	0,52	0,25
— nx_3.....	0,22	0,23	0,23	0,20

La constance de ce produit montre que la formation de méthane, de carbone et d'une partie de l'hydrogène est due à une décomposition du diphényle et, par conséquent, à une décomposition du second ordre et non à une décomposition du benzène-méthylal, ce qui serait une réaction du premier ordre.

N° 7. — Action de l'ammoniaque sur les acides phénylpyruvique et benzylpyruvique ; par M. J. BOUGAULT.

(6.12.1920).

Quand on chauffe une solution d'acide phénylpyruvique $C^6H^5.CH^2.CO.CO^2H$ avec un excès d'ammoniaque concentrée, il se

forme, au bout de peu de temps, un précipité en longues aiguilles incolores, fondant à 188-189°.

C'est Plöchl (1) qui le premier signala ce corps auquel il attribua successivement les deux formules suivantes :

$$C^6H^5.CH(NH^2).CHOH.CO^2H \qquad C^6H^5.CH.CH.CO$$

Ces formules furent reconnues inexactes par E. Erlenmeyer et J. Kuntin (2), qui montrèrent que le composé en question était l'amide de la phénacétylphénylalanine :

$$C^6H^5.CH^2.\underset{\underset{NH.CO.CH^2.C^6H^5}{|}}{CH}.CONH^2$$

L'acide correspondant à cet amide, c'est-à-dire la phénacétylphénylalanine

$$C^6H^5.CH^2.\underset{\underset{NH.CO.CH^2.C^6H^5}{|}}{CH}.CO^2H$$

fond à 130°.

Au cours de mes recherches sur l'acide phénylpyruvique j'ai eu l'occasion de préparer ce même corps. Je ne connaissais alors que le travail de Plöchl. Peu satisfait des formules proposées par ce chimiste, j'ai repris cette étude et suis arrivé aux mêmes conclusions que E. Erlenmeyer et J. Kunlin ; c'est alors seulement que j'ai retrouvé leur mémoire.

Je ne reviendrai donc pas sur les parties de mon travail qui se confondent avec celles des précédents auteurs. Je me contenterai de signaler la phénylglyoxylphénylalanine obtenue au cours des recherches effectuées pour élucider la constitution du composé fondant à 1887°, dans l'ignorance où j'étais alors du travail d'Erlenmeyer.

J'ajouterai ensuite l'étude des composés correspondants obtenus dans l'action do l'ammoniaque sur l'acide benzylpyruvique $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CO^2H$.

(1) *Ber. d. d. chem. Gesell.*, t. **19**.

(2) *Liebig's Annalen*, 1899, t. **307**, p. 146.

Phénylglyoxylphénylalanine

$$C^6H^5.CH^2.\underset{\underset{NH.CO.CO.C^6H^5}{|}}{CH}.CO^2H$$

On obtient cet acide en oxydant en milieu alcalin par le permanganate de potassium, la phénacétylphénylalanine (v. plus haut).

On dissout 5 gr. de ce dernier composé dans 250 cc. d'eau et 25 cc. de lessive de soude; on y ajoute une solution froide de 15 gr. de permanganate de potassium dans 350 cc. d'eau, et on laisse en contact pendant 60 heures. Au bout de ce temps, on détruit l'excès de permanganate par addition de bisulfite de soude, puis on acidule par l'acide chlorhydrique. Il se fait un trouble laiteux qui s'organise en cristaux.

Le précipité recueilli est purifié à l'aide de benzène, dans lequel il est peu soluble et qui lui enlève une matière amorphe, poisseuse.

Les eaux mères, épuisées à l'éther, lui cèdent un peu du même composé, de l'acide beuzoïque et de l'acide phénylglyoxylique.

On obtient environ 2 gr. de phénylglyoxylphénylalanine.

Ce corps fond à 118°. Il est très peu soluble dans l'eau; soluble dans l'alcool, l'éther, peu dans le benzène.

Il donne une semicarbazone fondant vers 212° avec décomposition.

Il est très facilement saponifié par les alcalis étendus en donnant de la phénylalanine et de l'acide phénylglyoxylique (1), ce qui démontre sa constitution.

Pour effectuer cette saponification, on porte à l'ébullition pendant 5 heures, une solution de 1 gr. phénylglyoxylphénylalanine dans 35 cc. d'eau et 3 cc. lessive de soude. On acidule par l'acide chlorhydrique et on enlève à l'éther l'acide phénylglyoxylique formé. Les eaux mères sont additionnées d'un excès d'ammoniaque et évaporées à siccité. En reprenant par très peu d'eau, on obtient un résidu de phénylalanine pure insoluble.

(1) Ce facile dédoublement distingue la phénylglyoxylphénylalanine de la phénylacétylphénylalanine et de la phénylpropionylbenzylalanine, qui résistent à l'action des alcalis dans les mêmes conditions. Le caractère plus électronégatif du premier composé explique cette différence.

L'acide phénylglyoxylique est difficile à obtenir très pur lorsqu'on ne dispose que de petites quantités; dans ce cas sa caractérisation peut présenter quelque difficulté. On y arrive très sûrement en opérant comme suit :

On prépare d'abord la semicarbazone, qui, presque insoluble dans l'éther et dans l'eau, s'obtient facilement très pure; elle fond à 200° avec décomposition. On la dissout ensuite dans de la lessive de soude étendue, employée en quantité juste suffisante; puis on en ajoute un très léger excès et on chauffe au B.-M. 1 heure; on convertit ainsi la semicarbazone en phényldioxytriazine, ainsi que cela résulte de mes recherches antérieures (1). Or cette phényldioxytriazine est précipitable de ses solutions alcalines par l'acide carbonique; de plus elle fond à 262° : ces deux indications, combinées avec le point de fusion de la semicarbazone caractérisent avec une grande sûreté l'acide phénylglyoxylique.

Action de l'ammoniaque sur l'acide benzylpyruvique.

$$C^6H^5.CH^2.CH^2.\underset{\underset{NH.CO.CH^2.CH^2.C^6H^5}{|}}{CH}.CO^2H$$

L'action de l'ammoniaque sur l'acide benzylpyruvique $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CO^2H$ donne des produits comparables à ceux que fournit l'acide phénylpyruvique dans les mêmes conditions : on obtient, soit l'acide phénylpropionylbenzylalanine, soit l'amide de cet acide, suivant qu'on a fait agir l'ammoniaque sur un sel alcalin de l'acide benzylpyruvique, ou directement sur l'acide benzylpyruvique lui-même. En général les deux corps se forment en même temps, mais en proportions variables suivant les conditions expérimentales.

Outre l'acide benzylpyruvique, une série de composés, susceptibles de fournir cet acide par dédoublement ou isomérisation par les alcalis, donnent avec l'ammoniaque les mêmes produits.

Parmi ces composés je citerai les suivants :

1° L'acide phényl-α-oxypropionique $C^6H^5.CH=CH.CHOH.CO^2H$ qui, comme l'a montré Fittig (2), s'isomérise par les alcalis en acide benzylpyruvique (3);

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1915, (7) t. **11**, p. 5.

(2) *Liebig's Annalen*, 1898, t. **299**, p. 28.

(3) A noter que l'acide phényl-γ-oxypropionique $C^6H^5.CHOH.CH=CH.CO^2H$, non susceptible de s'isomériser en acide benzylpyruvique, se comporte différemment avec l'ammoniaque.

2° L'amide de l'acide précédent $C^6H^5.CH=CH.CHOH.CONH^2$;

3° Le composé

$$\begin{array}{c} C^6H^5.CH^2.CH^2.COH.CONH^2 \\ | \\ O \\ | \\ C^6H^5.CH^2.CH^2.COH.CO^2H \end{array}$$

dont j'ai signalé la formation par l'action de la soude, à froid, sur l'amide phényl-α-oxycrotonique, et qui se dédouble à chaud par les alcalis en acide benzylpyruvique et ammoniaque (1);

4° Le di-amide correspondant à l'amide-acide précédent, qui subit le même dédoublement par les alcalis à l'ébullition.

Amide de la phénylpropionylbenzylalanine.

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH^2.CH^2.CH.CONH^2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad NH.CO.CH^2.CH^2.C^6H^5 \end{array}$$

Préparation. — Dans un tube à essai, à parois suffisamment résistantes, on place 1gr,80 d'acide benzylpyruvique et 10 cc. d'ammoniaque; après avoir fermé le tube à la lampe, on le chauffe au B.-M. bouillant.

On observe d'abord une dissolution rapide, puis, au bout de peu de temps, un trouble suivi d'un précipité huileux qui ne tarde pas à cristalliser.

Après 2 heures de chauffage, on laisse refroidir, on ouvre le tube et on recueille, par simple filtration, environ 1 gr. de cristaux du produit cherché. Une cristallisation dans l'alcool le donne très pur.

Si, dans la préparation précédente, on remplace l'acide benzylpyruvique par son sel de sodium, on obtient peu d'amide ; c'est surtout l'acide correspondant, c'est-à-dire la phénylpropionylbenzylalanine qui prend naissance. Il reste naturellement en dissolution à la faveur de l'excès d'ammoniaque; on l'isole par addition d'acide chlorhydrique.

Propriétés. — L'amide de la phénylpropionylphénylalanine se présente en fines aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, le chloroforme, l'éther; solubles dans l'alcool à 90° bouillant, peu solubles à froid (environ 0gr,50 0/0). Il fond à 185° sans altération.

(1) *C. R.*, 1913, t. 156, p. 236.

Les dosages du carbone, de l'hydrogène et de l'azote ont donné les résultats suivants :

	Trouvé.			Calculé pour $C^{19}H^{22}O^2N^2$.
C 0/0	74.09	73.65	73.53	73.55
H 0/0	7.33	7.36	7.35	7.09
N 0/0	»	9.08	»	9.03

Cet amide est aisément saponifié par les alcalis dilués en donnant l'acide correspondant.

Phénylpropionylbenzylalanine

$$C^6H^5.CH^2.CH^2.\underset{\underset{NH.CO.CH^2.CH^2.C^6H^5}{|}}{CH}.CO^2H$$

Préparation. — Outre le mode de préparation signalé plus haut à partir de l'acide benzylpyruvique, on l'obtient facilement par saponification de son amide dont il vient d'être parlé.

On dissout 7 gr. d'amide dans 40 à 50 cc. d'alcool à 90°. On ajoute 4 cc. de lessive de soude et 50 cc. d'eau. On chauffe au B.-M. bouillant pendant 2 heures. On chasse ensuite l'alcool; on constate que le produit reste totalement dissous dans l'eau, ce qui indique que la saponification est complète.

Il ne reste plus qu'à précipiter l'acide formé par acidulation chlorhydrique.

On le purifie commodément en le dissolvant dans le benzène bouillant, qui l'abandonne presque totalement par refroidissement, en conservant en dissolution les matières brunes qui le coloraient.

Propriétés. — La phénylpropionylbenzylalanine se présente en petites aiguilles incolores fondant à 160°. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et dans le benzène froids, elle se dissout mieux dans l'acétone.

Elle est précipitée de ses dissolutions alcalines par l'acide acétique.

La détermination du poids moléculaire par acidimétrie a donné le chiffre 314 (théorie 311, pour $C^{19}H^{21}NO^3$).

Sa constitution est établie par le dédoublement qu'elle subit, sous l'action de l'acide chlorhydrique, en acide phénylpropionique

et benzylalanine, suivant l'équation :

$$C^{19}H^{21}NO^3 + H^2O = C^6H^5.CH^2.CH^2.CO^2H$$
$$+ C^6H^5.CH^2.CH^2.CH(NH^2).CO^2H$$

Pour effectuer ce dédoublement, on opère ainsi : Dans un tube à essai on met 1 gr. de phénylpropionylbenzylalanine, 4 cc. d'acide acétique et 4 cc. d'acide chlorhydrique (D = 1,17). On ferme le tube à la lampe et on chauffe au B.-M. bouillant pendant 6 heures. Après ouverture du tube, on ajoute 20 cc. d'eau et on agite avec de l'éther qui, séparé et évaporé, laisse un résidu d'acide phénylpropionique (environ $0^{gr},450$).

L'eau mère, évaporée à sec, donne un résidu que l'on reprend par un peu d'eau ammoniacale ; on évapore de nouveau. On lave avec un peu d'eau qui enlève le chlorhydrate d'ammoniaque et laisse comme résidu la benzylalanine (environ $0^{gr},550$). Pour identifier ce dernier corps, je l'ai comparé avec de la benzylalanine obtenue par réduction (amalgame de sodium) de l'oxime de l'acide benzylpyruvique.

N° 8. — Recherches sur la répartition du zinc dans l'organisme du cheval;

par MM. Gabriel BERTRAND et R. VLADESCO.

(16.11.1920).

Le zinc n'existe pas seulement, en très petites proportions, dans les organes de tous les végétaux, ainsi qu'il résulte surtout des recherches précises de Javillier (1), on le signale aussi, de plus en plus fréquemment, dans les tissus des animaux.

En effet, depuis les premières constatations de Lechartier et Bellamy (2), de Raoult et Breton (3), constatations un peu anciennes, Bradley (4), Ghigliotto (5), Birckner (6), Hiltner et Wichmann (7),

(1) *Thèse doct. Sc. nat. Paris*, 1908, et *Ann. Inst. Past.*, 1908, t. **22**, p. 220.
(2) *C. R.*, 1877, t. **84**, p. 687.
(3) *C. R.*, 1877, t. **85**. p. 40.
(4) *Science*, 1904, t. **19**, p. 196.
(5) *Ann. des Fals. et des Fraudes*, 1919, t. **12**, p. 12.
(6) *Journ. biol. Ch.*, 1919, t. **38**, p. 191.
(7) *Journ. biol. Ch.*, t. **38**, p. 205.

Rost et Weitzel (1), mais principalement Delézenne (2) et S. Giaja (3), ont trouvé des quantités de zinc, parfois même relativement élevées, dans un assez grand nombre d'espèces et de productions animales. De sorte que l'on peut déjà envisager la présence de ce métal comme constante à la fois chez les animaux et chez les plantes. Bien mieux, depuis les très intéressantes observations de Delézenne (4) sur les venins de serpents, on est conduit à admettre, par généralisation, jusqu'à l'importance physiologique du zinc.

Il est toutefois nécessaire de remarquer que l'étude de la question est seulement à ses débuts et qu'elle a déjà présenté, au seul point de vue statistique, des résultats discordants. C'est ainsi que le classement des organes et des tissus, d'après leur teneur en zinc, est différente suivant les auteurs qui l'ont abordé. Pour Rost et Weitzel, le foie est l'organe le plus riche ; pour Delézenne, c'est le tissu nerveux et le thymus ; pour S. Giaja, le cerveau, puis les poumons, l'estomac, l'intestin, etc.

Nous étant préoccupé à notre tour de la question, nous donnerons aujourd'hui les résultats que nous avons obtenus en examinant la répartition du zinc chez le cheval. Nous avons choisi cet animal de grandes dimensions afin de pouvoir opérer sur une série très variée d'organes sans être obligé, pour avoir un poids suffisant de ceux qui sont de faible volume, de recourir à un trop grand nombre d'individus.

Les matériaux d'étude dont nous nous sommes servis provenaient de l'abattoir de Vaugirard. Chaque organe ou tissu, après avois été convenablement isolé, a été divisé et séché à l'étuve. Les dosages ont toujours été faits sur 5 grammes de matière sèche. On a éliminé les substances organiques par chauffage jusqu'à l'ébullition avec 50 grammes d'acide sulfurique pur dans lesquels on a laissé couler, peu à peu, 50 grammes d'acide nitrique concentré. L'opération, qui a demandé de 8 heures (avec les muscles) à 24 heures (avec la thyroïde), a été effectuée dans un matras à long col d'un demi-litre de capacité, en verre exempt de zinc (verre France). Les acides ont été purifiés au laboratoire par distillation dans un appareil en verre également exempt de zinc.

Lorsque la destruction des substances organiques a été com-

(1) *Arb. Reichgesundheitsamt*, 1919, t. **51**, p. 476 et 494.
(2) *Thèse doct. Sc. nat.*, Paris, 1919.
(3) *C. R.*, 1919, t. **170**, p. 906.
(4) *Loc. cit.*

porcelaine; le résidu a été arrosé d'acide chlorhydrique concentré; on a évaporé au bain-marie, repris par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et dosé le zinc par la méthode au zincate de calcium (1). Il va sans dire que toutes les expériences de contrôle

Noms des organes ou tissus.	Eau p. 0/0.	Zinc en mg p. 0/0 de	
		mat. fraîche.	mat. sèche.
Cerveau	78,7	4,3	20,3
— (autre cheval)	77,8	6,2	28,4
Moelle épinière	64,3	7,3	20,3
— — (autre cheval)	70,6	3,7	12,2
Ganglion lymphatique	82,8	4,2	24,3
— — (autre cheval)	82,5	17,2	98,1
Estomac	non dosée	»	20,3
Intestin grêle	non dosée	»	18,2
Parotide	70,0	4,9	26,3
Foie	69,4	7,5	24,3
Pancréas	non dosée	»	24,3
Cœur	63,0	7,1	26,3
Poumon	78,8	3,9	18,2
Thyroïde	non dosée	»	16,3
Rate	77,8	4,5	20,3
Reins	82,8	5,7	32,4
Capsule surrénale	75,0	9,1	36,5
Testicule	69,0	22,7	72,9
— (même cheval)	»	21,4	68.9
— (autre cheval)	non dosée	»	24,3
Ovaire	83,4	3,3	20,3
Glande mammaire	59,3	36,3	89,1
— — (même cheval)	»	34,6	85,1
— — (autre cheval)	non dosée	»	20,3
Muscle strié	77,3	6,0	26,3
— lisse (paroi stomacale)	81,8	5,5	30,4
Os (fémur)	23,0	31,0	40,5
Moelle osseuse (1)	90,0	3,2	32,1
Peau	non dosée	»	20,3
Poils	non dosée	»	28,4
Sabot	non dosée	»	20,3

(1) Nous avons trouvé une quantité égale de zinc dans la partie de la moelle soluble dans CCl^4 et dans la partie insoluble.

plète, la solution acide a été évaporée à sec dans une capsule de ont été exécutées: les acides chauffés en l'absence d'organes ne donnaient pas trace de zinc et l'on retrouvait toujours, d'autre part, à $0^{mgr},1$ près, le poids du métal, quand on en ajoutait.

Voici les résultats obtenus (voir le tableau ci-dessus).

De ces résultats, on peut conclure :

1° Que tous les organes et tissus du cheval renferment du zinc en proportions notables : de $3^{mgr},5$ à 35 milligr. pour 100 gr. de matière fraîche, ou de 12 à 98 milligr. pour 100 gr. de matière sèche ; soit donc, dans certains organes, jusqu'à 1 gr. environ de métal par kilogr. de matière sèche ;

2° Que la teneur en zinc ne varie pas seulement d'un organe ou d'un tissu à un autre, mais qu'elle varie encore, d'une manière parfois assez importante, dans le même organe ou tissu, suivant l'animal ; par exemple, de 24 à 98 milligr. dans les ganglions lymphatiques, de 24 à 73 dans les testicules, de 20 à 89 dans les glandes mammaires, etc.

Ces variations suffisent à expliquer, en dehors d'autres causes, la discordance des classements d'organes et de tissus mentionnés plus haut. Elles s'accordent, d'autre part, avec la supposition que le zinc, en raison de son rôle physiologique, est un élément d'une grande mobilité à travers l'organisme.

(1) Gab. Bertrand, *C. R.*, 1892, t. **115**, p. 939 et 1028. — Gab. Bertrand et M. Javillier, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1907, t. **1**, p. 63 et 1908, t. **3**, p. 114.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 DÉCEMBRE 1920

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. André LÉGIER, pharmacien, 6, rue Monthessuy, Paris (7e).

M. Édouard-Maurice ARQUET, ingénieur-chimiste E. P. C. I., 8, rue Adolphe-Focillon, Paris (14e).

Sont nommés membres non résidants :

M. Antonin MASSICARD, pharmacien de 1re classe, maire de Châteaumeillant (Cher).

L'ÉCOLE DES MINES ET DE MÉTALLURGIE de la Faculté technique du Hainaut, à Mons (Belgique).

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Henri PERPÉROT, sous-chef de travaux pratiques à l'École de Physique et de Chimie industrielles, 3, rue Alphonse-Daudet, Paris (14e), présenté par MM. COPAUX et MARQUIS.

M. René BASCOURT, ingénieur-chimiste I. C. N., chef de laboratoire aux Établissements Mouton, 86, rue de Rivoli, Paris, présenté par MM. GUYOT et MARQUIS.

M. François de LAIRE, à Issy-les-Moulineaux, présenté par MM. Ed. de LAIRE et FOURNEAU.

M. Charles Ovide GUILLAUMIN, docteur en pharmacie, 36, rue du Colisée à Paris, présenté par MM. TIFFENEAU et FOURNEAU.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. le BIBLIOTHÉCAIRE de l'Université de Clermont-Ferrand, présenté par MM. CHAVASTELON et V. THOMAS.

M. L. MARGAILLAN, sous-directeur de l'École de Chimie, Faculté des sciences de Marseille, présenté par MM. RIVALS et BERG.

M. A. TIAN, maître de conférences à la Faculté des sciences, 17, rue Croix-de-Régnier à Marseille, présenté par MM. RIVALS et BERG.

La BIBLIOTHÈQUE universitaire et régionale de Strasbourg, présentée par MM. G. BERTRAND et TIFFENEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Essais et analyses de produits commerciaux et industriels et exercices analytiques divers, de Paul Rosset.

Un pli cacheté a été déposé par la SOCIÉTÉ DU LABORATOIRE-USINE à la date du 17 décembre 1920.

Un pli cacheté a été déposé par M. DELÉPINE à la date du 21 décembre 1920.

M. le PRÉSIDENT rappelle aux membres de la Société qu'une partie des intérêts de la **Fondation Charles FRIEDEL**, dont le règlement a été publié dans le *Bulletin*, **t. 21**, p. 277, est destinée à venir en aide aux *Membres de la Société Chimique de France* qui auront souffert de la guerre, cette disposition étant également applicable à leurs familles.

Il les prie d'adresser à M. le Secrétaire-Général E. FOURNEAU, tous les documents qu'il leur paraîtrait utile de transmettre à la Commission de la **Fondation Charles FRIEDEL**.

M. NICOLARDOT fait hommage à la Société de sa traduction française du 2e volume du *Traité de Chimie analytique appliquée* de M. V. Villavecchia.

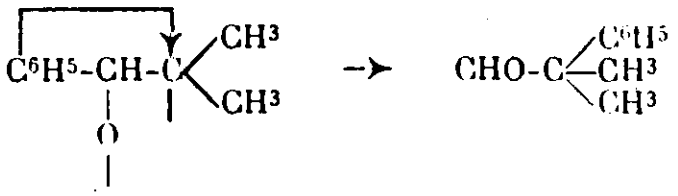
Recherches sur les produits de diazotation de deux nitro-o-aminodiphénylméthanes.

M. H. DUVAL signale que dans la nitration de l'*o*-acétylaminodiphénylméthane, il a pu isoler deux composés : un dérivé dinitré $C^{13}H^{9}(NO^{2})^{2}(NH.CO.CH^{3})$, F. 265° et un dérivé trinitré $C^{13}H^{8}(NO^{2})^{3}.NH.CO.CH^{3}$), F. 213° ; désacétylés puis diazotés en milieu sulfurique, ces composés ont fourni avec un rendement de 45 0/0 env. deux dérivés ayant respectivement pour formule : $C^{13}H^{8}N^{2}(NO^{2})^{2}$, F. 324° et $C^{13}H^{7}N^{2}(NO^{2})^{3}$, F. 248° et dont la constitution indazylique ou azoïque sera établie, ainsi que la position des groupements nitrés.

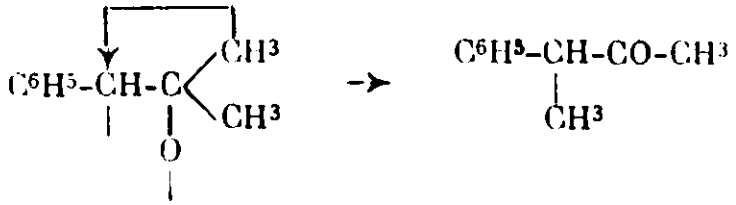
Il fait connaître en passant que l'*o*-nitrodiphénylméthane, décrit comme une huile, fond en réalité à 26°,5.

Transposition phénylique et transposition non phénylique dans la série du phényl-1-diméthyl-2.2-glycol.

MM. Tiffeneau et Orékhoff ont étudié les transpositions dans la série du phényldiméthylglycol C^6H^5 CHOH.C(OH)$(CH^3)^2$. On sait que ce glycol se transpose par les agents acides en phényldiméthylacétaldéhyde (Tiffeneau et Dorlencourt, 1909) d'après le mécanisme suivant :

(I) 

De nouvelles recherches ont montré que l'oxyde d'éthylène correspondant, traité à chaud par des traces de $ZnCl^2$, se comporte de la même façon, ce qui montre que, dans ce cas, l'oxygène se détache du carbone le plus substitué. Par contre, avec l'iodhydrine du même glycol, $C^6H^5.CHI.COH < {CH^3 \atop CH^3}$, il n'y a plus transposition phénylique mais migration de l'un des méthyles :

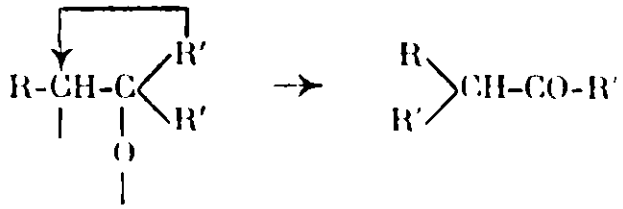
(II) 

C'est que, dans ce cas, la structure intermédiaire est nettement différente ; on voit en effet que cette structure implique une migration nécessaire du groupe méthyle pour donner la phénylméthylacétone.

M. Tiffeneau conclut, de ces faits, que les deux transpositions ci-dessus, aussi bien la transposition phénylique (I) que la transposition non phénylique (II), bien que s'appliquant à des glycols trisubstitués ou à leurs dérivés, doivent être rattachées à la transposition pinacolique (c'est-à-dire à la transposition des glycols tétrasubstitués) dont elles ne constituent qu'un cas particulier.

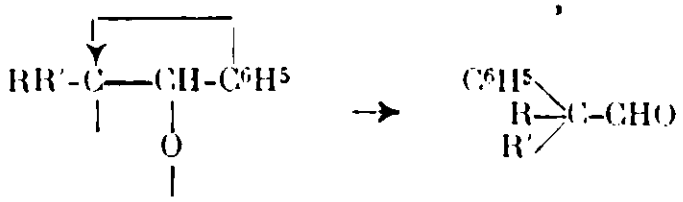
Ainsi, chaque fois qu'on se trouvera en présence d'une iodhydrine trisubstituée purement aliphatique telle que R.CHI.C(OH)$(R')^2$ (ou même disubstituée telle que $CH^2I.C(OH)(R^2)$), on

devra, comme dans la transposition pinacolique, obtenir la migration de l'un des radicaux voisins du carbone porteur d'oxygène :



C'est seulement lorsque l'un de ces deux radicaux R' sera un radical aromatique que l'on aura une transposition phénylique parce que, dans ce cas, le phényle émigre de préférence à tout autre radical.

Il y aura également transposition phénylique dans le cas des iodhydrines de glycols mono-, di- ou trisubstitués telles que $CH^2I.CHOH.C^6H^5$, $R.CHI.CHOH.C^6H^5$ et $RR'.CI.CHOH.C^6H^5$ ainsi que pour les glycols du 3e type $RR'.COH.CHOH.C^6H^5$ parce que, dans chacun des cas, c'est encore le radical phényle qui émigre de préférence à l'atome d'hydrogène voisin :



La transposition phénylique ne constituerait donc qu'un cas particulier de la transposition pinacolique et elle serait due à l'aptitude des radicaux aromatiques à émigrer de préférence à l'hydrogène ou à tout autre radical aliphatique ou hydroaliphatique.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE DU VENDREDI 14 JANVIER 1921.

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Henri PERPEROT, sous-chef de travaux pratiques à l'École de Physique et de Chimie industrielles, 3, rue Alphonse-Daudet, Paris (14e);

M. René BASCOURT, ingénieur-chimiste I. C. N., chef de laboratoire aux Établissements Mouton, 86, rue de Rivoli, Paris;

M. François de LAIRE, à Issy-les-Moulineaux;

M. Charles Ovide GUILLAUMIN, docteur en pharmacie, 36, rue du Colisée, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. le BIBLIOTHÉCAIRE de l'Université de Clermont-Ferrand;

M. L. MARGAILLAN, sous-directeur de l'École de Chimie, Faculté des sciences de Marseille;

M. A. TIAN, maître de conférences à la Faculté des sciences, 17, rue Croix-de-Régnier, à Marseille;

La BIBLIOTHÈQUE universitaire et régionale de Strasbourg.

Sont proposés pour être membres résidants :

Le Dr Michel POLONOWSKY, professeur agrégé de chimie médicale à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille, 40, rue de Fleurus, à Lille, présenté par MM. DESGREZ et Max. POLONOWSKI;

M. Louis de SAINT-RAT, licencié ès sciences, interne à l'Hôpital Laënnec, 42, rue de Sèvres, à Paris, présenté par MM. G. BERTRAND et JAVILLIER;

M. Ch. VISCHNIAC, ingénieur-chimiste, 9, rue Victor-Considérant, Paris, 14e, présenté par MM. POLONOWSKI et GORIS;

M. Joseph CATHALA, préparateur de chimie minérale au Collège de France, 15, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 15e, présenté par MM. MATIGNON et MOUREU;

M. Maurice FRÉJACQUES, Dr ès sciences, 6, rue du Moulin-Vert, Paris, 14e, présenté par MM. MATIGNON et MOUREU;

Mlle Germaine MARCHAL, agrégée des sciences physiques et naturelles, préparateur de chimie au Collège de France, 6, rue Poussin, Paris, 16e, présentée par MM. MATIGNON et MOUREU;

M. L. G. TORAUDE, 23, Grande-Rue, à Asnières (Seine), présenté par MM. MOUREU et CHENAL;

M. Guy-Pierre GIRE, maître de Conférences à l'Institut catholique, 27, rue Mazarine, Paris, 6e, présenté par MM. MOUREU et BERTRAND;

Mlle Renée COUCHET, Dr ès sciences de l'Université de Genève, assistante au Laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur, 28, rue Dutot, Paris, 15e, présentée par MM. Amé PICTET et FOURNEAU.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Paul MION, préparateur chargé de travaux pratiques à la Faculté des Sciences de Montpellier;

M. Pierre Brin, préparateur à la Faculté des Sciences de Montpellier;

M. Beraha, étudiant en sciences, à Montpellier;

présentés par MM. Godchot et Derrien;

M. Einar Bihlmann, professeur de chimie, à l'Université, Ostervoldvage, à Copenhague, présenté par MM. Haller et Moureu.

M. le Président fait part à la Société du décès de M. Philippe de Clermont, le plus ancien de nos membres, un des fondateurs de la Société chimique, mort ce jour même, à l'âge de 90 ans.

Le Conseil de la Société avait décidé, dans sa dernière séance, de proposer à l'Assemblée générale d'aujourd'hui la nomination de M. de Clermont comme membre d'honneur.

Élections.

M. G. André est nommé président pour un an;

MM. Lebeau et Auger sont nommés vice-présidents pour deux ans;

MM. Delépine, Moureu, Bertrand, Marie, Matignon, sont nommés membres du Conseil résidants pour trois ans;

MM. Gault, Fosse, Vèzes, sont nommés membres du Conseil non résidants pour trois ans.

Sont nommés à l'unanimité membres d'honneur de la Société chimique de France :

MM. J.-A. Le Bel;
Sir William Pope, professeur à l'Université de Cambridge;
Amé Pictet, professeur à l'Université de Genève;
Sörensen, professeur au Laboratoire de Carlsberg, à Copenhague;
Mourelo, professeur à l'École supérieure des Arts industriels de Madrid.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL DE LA SÉANCE DU 17 DÉCEMBRE 1920.

Communications de MM. Lumière et Seyewetz :

I. — MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ ont repris l'étude *du développement et fixage combinés des plaques* au gélatino-bromure au moyen de la *métoquinone* (combinaison de méthylparamidophénol et d'hydroquinone) dont l'emploi pour cet usage avait déjà été indiqué par Tadashi et Sudziki. Ils ont confirmé les résultats obtenus par ces auteurs et ont cherché à remplacer dans la formule qu'ils ont indiquée la soude caustique, qui ne peut être utilisée que sous forme de solution titrée, par différents succédanés d'alcalis de composition plus constante tels que les carbonates alcalins, l'ammoniaque, le phosphate tribasique de soude, les aldéhydes et les acétones.

Aucun de ces succédanés d'alcalis, sauf le phosphate de soude tribasique ne leur a donné des résultats acceptables : les images sont voilées et sans gradation.

Le phosphate tribasique de soude se comporte dans le révélateur comme un alcali caustique, ce qui confirme les propriétés qu'ils avaient signalées antérieurement concernant l'emploi de ce produit dans les révélateurs.

MM. Lumière et Seyewetz ont reconnu qu'une autre substance révélatrice, *le chloranol* (combinaison de chlorhydroquinone et de méthylparamidophénol), donne dans le développement fixage combinés des résultats voisins de ceux qu'on obtient avec la métoquinone, les images présentent une bonne gradation et sont tout à fait exemptes de voile tandis qu'avec la métoquinone elles sont légèrement voilées.

Les auteurs attribuent les résultats particuliers obtenus avec ces deux révélateurs à leur grande énergie réductrice qui se manifeste en présence des alcalis caustiques ou de leurs succédanés sans qu'il y ait altération rapide du révélateur comme cela a lieu pour d'autres substances réductrices énergiques.

Ils indiquent pour le développement des plaques négatives la formule suivante :

Eau	1000
Sulfite soude anhydre	32
Chloranol	6
Phosphate tribasique de soude	100
Hyposulfite de soude	40

La durée du développement à la température de 18-20° est de 25 à 30 minutes. Le traitement des plaques négatives par cette méthode donne de bons résultats non seulement avec les images ayant reçu une durée d'exposition normale, mais on a une plus grande latitude dans la surexposition que dans le développement et le fixage ordinaires. Le traitement des papiers au gélatino-bromure ne donne pas de bons résultats, les images ne présentant pas une pureté suffisante dans les blancs.

Par contre les papiers au chlorobromure et les plaques diapositives donnent de bonnes images à condition d'avoir été exposées pendant un temps double du temps normal.

Les auteurs ont calculé qu'en employant pour le développement et le fixage simultanés 50 cc. de solution pour une plaque 9×12, on ne risque pas de former l'hyposulfite double d'argent et de sodium insoluble qui se précipite dans la couche gélatinée au moment du lavage, mais on a ainsi une quantité d'hyposulfite de soude 3 à 4 fois plus grande que celle qui correspond à la formation du sel double soluble $2S^2O^3Na^2 + S^2O^3Ag^2 + 2H^2O$, qu'ils ont étudié antérieurement.

MM. Lumière et Seyewetz préconisent cette méthode de développement et de fixage simultanés pour développer et fixer des images d'une façon automatique et sans contrôle. Ce développement automatique aura lieu de préférence en cuvette verticale en opérant sur une série de 3 à 6 clichés sans qu'on ait à se préoccuper, comme dans le développement ordinaire, de la fin du développement, le séjour prolongé des plaques dans le fixo-révélateur ne présentant aucun inconvénient pour le négatif.

L'emploi du matériel simplifié que nécessite ce mode de développement, la suppression de l'éclairage spécial du laboratoire, lui permettra de rendre quelques services.

II. — Dans une autre étude MM. Lumière et Seyewetz ont examiné l'emploi des oxydants et notamment des *quinones* dans la chloruration et la bromuration de l'argent des images argentiques, transformation qui est utilisée fréquemment dans plusieurs réactions photographiques. Cette opération peut avoir lieu en employant soit des perchlorures ou perbromures métalliques, soit des mélanges d'acides halogénés ou de sels alcalins avec diverses catégories d'oxydants.

Ces diverses méthodes peuvent être classées comme suit :

1° Solutions renfermant du chlore, du brome, des hypochlorites

ou des hypobromites et qui dégagent Cl ou Br, susceptible de se fixer sur l'argent de l'image :

Eau chlorée..... Hypochlorites
— bromée..... Hypobromites

2° Chlorures ou bromures métalliques au maximum dont une partie du chlore ou du brome se fixe sur l'argent de l'image, servant de réducteur et qui donnent naissance à des chlorures ou bromures au minimum solubles, qui ne participent pas à la formation de l'image. Les composés suivants peuvent être utilisés dans ce but :

Chlorure ou bromure ferrique.
— — cérique.

3° Chlorures ou bromures métalliques au maximum qui agissent comme les précédents mais donnent en même temps naissance à des composés au minimum insolubles pouvant participer à la formation de l'image. Les substances suivantes répondent à ces conditions :

Chlorure ou bromure mercurique.
— — cuivrique.
Chlorochromate de potasse.

4° Mélanges d'acide chlorhydrique ou bromhydrique libre (ou encore d'un chlorure ou d'un bromure et d'acide sulfurique) avec un oxydant qui en présence de l'argent de l'image, libèrent du chlore ou du brome agissant comme chlorurant ou bromurant de l'image argentique; on réalise ces conditions avec les oxydants suivants :

Bichromate de potasse, acide chromique.
Permangauate de potassium (avec traitement au bisulfite).
Persulfate d'ammoniaque.
Ferricyanure de potassium.

5° Mélanges qui libèrent directement du chlore ou du brome en présence d'un chlorure ou d'un bromure et de l'argent de l'image sans addition d'acide :

Ferricyanure de potassium.
Permanganate de potassium.
Persulfate d'ammoniaque.

MM. Lumière et Seyewetz ont reconnu que cette réaction pouvait avoir lieu également avec la *benzoquinone et son dérivé sulfonique* dont ils ont déjà signalé l'emploi curieux pour diverses réactions photographiques. Il suffit pour cela d'additionner sa solu-

tion aqueuse, d'HCl ou HBr (ou bien du mélange d'acide sulfurique et d'un chlorure ou d'un bromure). La réaction est la suivante :

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix} + 2HCl + Ag^2 = C^6H^4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2AgCl$$
$$(\text{ou } 2HBr) \qquad\qquad (\text{ou } 2AgBr)$$

L'emploi de ces solutions permet de chlorurer ou de bromurer rapidement l'argent des images, soit sur des plaques, soit sur des papiers sans colorer la gélatine, la bromuration est plus rapide que la chloruration. Les images ainsi traitées peuvent être soumises à la série des opérations habituelles que l'on réalise généralement sur les images chlorurées ou bromurées.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 22 DÉCEMBRE 1920

Le Bureau pour l'année 1921 est ainsi constitué :

Président : M. FAUCON ;
1er Vice-Président : M. GAY ;
2e Vice-Président : M. MESTREZAT ;
Secrétaire : M. RAYNAUD ;
Secrétaire-adjoint : M CANALS.

M. GODCHOT fait connaître les résultats qu'il a obtenus par action des organo-magnésiens sur les éthers des acides bibasiques à poids moléculaire élevé. Les glycols bitertiaires obtenus fournissent par déshydratation les carbures non saturés correspondants, par perte de deux molécules d'eau et ceux-ci, par oxydation permanganique, donnent naissance à un acide bibasique saturé possédant 2 atomes de carbone en moins :

$$C^2H^5.OOC.(CH^2)^n\text{-}COOC^2H^5 + 4RMgBr$$
$$\rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C(OH).(CH^2)^n.C(OH)<\!\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}(CH^2)^n.C(OH)<\!\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix} = H^2O + \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=CH(CH^2)^{n-2}.CH=C<\!\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=CH.(CH^2)^{n-2}.CH=C<\!\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix} + O^6 = 2\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CO + COOH\text{-}(CH^2)^{n-2}.COOH$$

Ce processus, appliqué déjà par M. Bouvet à l'acide adipique, puis par MM. Barbier et Locquin à l'acide β-méthyladipique, a été généralisé par M. Godchot sur l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, en employant le bromure de phénylmagnésium et l'éther éthylique de ces acides.

Avec le subérate d'éthyle, il a obtenu le tétraphényl-1.1.8.8-octane-diol 1.8, $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>C(OH).(CH^2)^6.C(OH)<\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}$, fusible à 112°, auquel correspond le tétraphényl-1.1.8.8-octane-diène-1.8, $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>CHCH(CH^2)^4\text{-}CH=C<\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}$, fusible à 92-93° qui, par oxydation, donne l'acide adipique, fusible à 149°.

Avec l'azélate d'éthyle, on obtient le tétraphényl-1.1.9.9-nonane-diol-1.9, $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>C(OH).(CH^2)^7.C(OH)<\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}$, fusible à 136°, auquel correspond le tétraphényl-1.1.9.9-nonane-diène-1.9, liquide bouillant vers 310° sous 20 mm., dont l'oxydation conduit à l'acide pimélique, fusible à 105°.

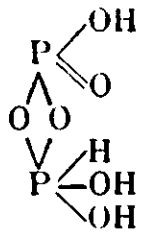
Enfin, avec le sébate d'éthyle, on prépare le tétraphényl-1.1.10.10-décane-diol-1.10, fusible à 131°. qui, par perte de deux molécules d'eau, donne naissance au tétraphényl-1.1.10.10-décane-diène-1.10, $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>C=CH\text{-}(CH^2)^6.CH=C<\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}$, fusible à 107°, qui, par oxydation, donne l'acide subérique, fusible à 140°.

Ainsi se trouvent généralisées les réactions indiquées plus haut.

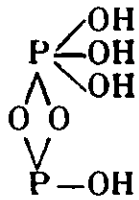
M. Godchot a soumis à l'action hydrogénante du nickel et de l'hydrogène la subérone qu'il obtenait par décomposition du subérate de chaux à 400°, sous une pression de 10 mm. En opérant à la température de 175°, la subérone s'est transformée en subérol, liquide bouillant à 183°, dont la phényluréthane fond à 85°. Si on opère l'hydrogénation à 240°, le produit de la réaction est constitué par un mélange de subérone et de subérol, mais on ne constate pas d'isomérisation en composés cycliques en C^6 ainsi que l'avait signalé Willstätter avec le cycloheptane, qui, à 235°, s'était transformé partiellement en méthylcyclohexane.

M. Beraha résume les faits actuellement connus sur l'acide hypophosphorique et fait remarquer que la formule de constitution de cet acide peut être représentée dans certains cas (acide,

sels acides et éthers-sels) par la formule (I) et dans d'autres (sels normaux) par la formule (II) :



(I)



(II)

M. Beraha, par des expériences en cours, se propose de compléter et d'augmenter les preuves expérimentales.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 9. — Essais sur la combustion du charbon en présence d'oxydes par MM. E. BERGER et L. DELMAS.

(10.12.1920).

De nombreux oxydes métalliques constituant de bons catalyseurs d'oxydation, nous avons pensé que, mélangés avec du charbon, ils pourraient avoir une action sur sa combustion. Nous avons été amenés à effectuer la combustion à l'air d'échantillons, préparés avec du charbon additionné d'oxydes, dans des conditions aussi identiques que possible, et à comparer : 1° la facilité et la vivacité de la combustion ; 2° la nature des produits de la combustion.

Les essais ainsi effectués ont forcément un caractère empirique et sont exclusivement qualitatifs ou comparatifs ; ils ont néanmoins permis d'établir que la plupart des oxydes essayés ont une action certaine sur la vivacité de la combustion du charbon, sur la proportion relative d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique produits et de classer entre eux les oxydes à ce double point de vue.

Les expériences ont porté sur le charbon de bois et le noir de fumée, ordinaires du commerce, agglomérés avec des oxydes : les charbons plus denses ou préparés à haute température, tels que le coke, le charbon des cornues, le charbon de sucre, donnent des agglomérés qui, allumés, individuellement ne continuent pas à brûler à l'air.

Préparation des échantillons. — Le charbon en poudre est mélangé avec une proportion de 4 0/0 d'oxyde et humecté avec 1 0/0 de dextrine en solution à 20 0/0. Dans le cas du noir de fumée, pour que la solution mouille, il est nécessaire d'ajouter une ou deux gouttes d'alcool. Le mélange est aggloméré par compression dans un mortier d'Abich, sous forme de cylindres de 18 mm. de diamètre et de 15 à 20 mm. de hauteur; les comprimés sont séchés une journée à l'étuve à 100°, et conservés à l'abri de l'humidité. On s'est efforcé d'effectuer cette fabrication toujours de la même façon; la densité des agglomérés varie de quelques unités du second ordre autour de 0,75 pour le charbon de bois et de 0,80 pour le noir de fumée.

Les oxydes essayés ont été : la chaux, la magnésie, l'oxyde de chrome, les oxydes MnO^2 et Mn^3O^4, l'oxyde ferrique, les anhydrides molybdique et vanadique, l'oxyde d'urane U^3O^8, les oxydes de cobalt, de nickel, de cuivre, de plomb, d'argent, les anhydrides stannique et antimonique; on a également expérimenté le chromate de plomb. Sauf exceptions, qui seront mentionnées dans les tableaux de résultats, ces oxydes sont les produits courants commerciaux pulvérisés finement.

La proportion d'oxyde à ajouter au charbon a été choisie assez forte pour que l'effet produit soit suffisamment net et assez faible pour que la quantité d'oxygène apportée par les oxydes réductibles soit négligeable par rapport à la quantité nécessaire à la combustion du charbon qui leur est associé. On s'est arrêté à une teneur de 4 0/0; dans ces conditions, l'oxygène contenu dans les comprimés à oxyde de cuivre, par exemple, représente moins de 1/300 de l'oxygène nécessaire à la combustion, en CO^2, du charbon. Il est alors bien évident que cet oxyde, ou le cuivre réduit correspondant, doit agir comme transporteur d'oxygène de l'air et non par l'oxygène qu'il apporte primitivement.

Résultats qualitatifs. — On constate que si, après avoir allumé à une flamme quelconque, le long d'une des circonférences de base, un comprimé, on le pose sur l'autre base, il continue à brûler plus ou moins vivement, ou bien s'éteint plus ou moins immédiatement. Dans le cas de la combustion, la partie allumée s'étend peu à peu sur la base supérieure et plus rapidement, de haut en bas, sur la surface latérale; la combustion est totale, quelquefois à l'exception d'un disque, haut d'au plus un millimètre, au contact de la table; les cendres ont une certaine cohésion et gardent la forme du comprimé. La durée de la combustion totale est généralement voisine d'une heure.

Charbon de bois. — Tous les comprimés, quel que soit l'oxyde ajouté, brûlent. Quelques-uns brûlent plus vivement, c'est-à-dire avec plus d'éclat et plus rapidement, ils sont à base de CoO, CuO, PbO, Sb^2O^5 et $PbCrO^4$.

Des comprimés du charbon de bois primitif, sans addition d'oxyde, brûlent également. On a pensé que ce résultat pouvait être dû à la présence des cendres de l'échantillon, dont la teneur s'élevait à 3,20 0/0. On a essayé alors de débarrasser le charbon de bois de ses cendres (1) :

1° Par traitement de plusieurs jours aux acides chlorhydrique et fluorhydrique du charbon pulvérisé et lavages à l'eau, on a obtenu un charbon ne contenant plus que 0,89 0/0 de cendres. Un comprimé fait avec ce charbon B brûle encore, mais nettement plus lentement que l'échantillon primitif A;

2° Le charbon précédent est traité, au rouge naissant, par un courant de chlore; on obtient ainsi l'échantillon C qui n'a plus que 0,59 0/0 des cendres. Il ne brûle pas. Comme il sent nettement le chlore, son incombustibilité pouvait être due au chlore occlus;

3° L'échantillon C est chauffé dans un courant d'hydrogène pour enlever le chlore. Le charbon D ainsi obtenu et qui contient de l'hydrogène occlus brûle de nouveau, mais péniblement, et, autant qu'on en peut juger, plus difficilement que l'échantillon B.

Ces essais montrent que la combustibilité de charbon de bois diminue avec sa teneur en cendres.

Noir de fumée. — Les comprimés de noir de fumée, sans addition d'oxyde, ne brûlent pas : en chauffant dans une flamme, jusqu'à l'ignition, des points de la circonférence de base, on observe que la combustion cesse dès qu'on s'éloigne de la flamme. Au contraire, les comprimés à base de MoO^3, CuO, PbO, Sb^2O^5 et $PbCrO^4$ brûlent; celui à l'oxyde de cuivre a la combustion la plus vive. Les autres oxydes donnent des comprimés qui ne brûlent pas; toutefois ceux qui renferment Fe^2O^3, Cr^2O^3, V^2O^5 brûlent quelques instants, mais finissent par s'éteindre.

Les comprimés contenant MnO^2 ne brûlent pas; on a pensé que le transporteur d'oxygène pouvait être, dans le cas du charbon de bois, un manganate formé au dépens des alcalis des cendres. On a donc préparé des comprimés de noir de fumée additionné de 4 0/0 de MnO^2 et de 2 0/0 de Na^2CO^3; ces comprimés brûlent bien.

De la comparaison de la liste des oxydes qui font brûler le noir de fumée et de celle des corps sans action, il est difficile de con-

(1) Berthelot et Petit, *Ann. Chim. Phys.*, 1889, (6) t. 181, p. 80.

clure quoi que ce soit de général. Peut-être peut-on remarquer que les corps actifs sont généralement réductibles et leur produit de réduction réoxydable à température relativement basse ; pourtant la réciproque n'est pas vraie : l'oxyde d'argent (il est vrai que Ag n'est pas réoxydable), l'acide stannique, ne font pas brûler le noir de fumée.

Les résultats qualitatifs observés avec le charbon de bois et le noir de fumée sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Oxyde.	Charbon de bois.	Noir de fumée.
Sans oxyde	Brûle	Ne brûle pas
CaO (chaux éteinte calcinée)	—	—
MgO (calcinée)	—	—
Cr^2O^3 (éch^{on} commer^{al}).	—	? S'allume, puis s'éteint
MnO^2 (naturel)	—	Ne brûle pas
$MnO^2 + Na^2CO^3$	»	*Brûle*
Mn^3O^4 (calcination de MnO^2)	Brûle	Ne brûle pas
Fe^2O^3 (colcothar)	—	? S'allume, puis s'éteint
MoO^3 (éch^{on} commer^{al}).	—	*Brûle*
V^2O^5 (éch^{on} commer^{al}).	—	? S'allume, puis s'éteint
U^3O^8 (éch^{on} commer^{al}).	—	Ne brûle pas.
CoO (du nitrate).....	Combustion assez vive	—
NiO (hydrate précipité).	Brûle	—
NiO (du nitrate).....	—	—
CuO (du nitrate).....	Combustion assez vive	*Brûle facilement*
PbO (litharge commerciale).....	—	*Brûle*
Ag^2O (précipité).....	Brûle	Ne brûle pas
SnO^2 (éch^{on} commer^{al}).	—	—
Sb^2O^5 (éch^{on} commer^{al}).	Combustion assez vive	*Brûle*
$PbCrO^4$ (éch^{on} commercial).....	—	*Brûle*

Produits de la combustion. — La combustion du charbon à l'air, même en grand excès, fournit une certaine proportion d'oxyde de carbone. La transformation en CO^2 ne serait totale, et il n'est pas certain que la vérification expérimentale ait été poussée très loin, que dans l'oxygène pur sous pression.

On peut admettre, dans la combustion ordinaire, qu'au contact immédiat du charbon, où l'oxygène n'est pas en excès, CO se pro-

duit, soit directement comme le voudrait la loi de Bancroft, soit par la réaction de CO^2, d'abord exclusivement produit, sur le charbon en excès, suivant $CO^2 + C \rightleftarrows 2CO$.

Dans ce dernier cas, la proportion de CO devrait être nulle aux basses températures et il n'en est pas ainsi : Moissan (1) a montré qu'à 280° la braise réagissant lentement sur l'oxygène fournit, outre CO^2, une certaine proportion de CO (qu'il n'a pas déterminée); alors que la même braise chauffée le même temps, à la même température, dans CO^2 ne donne pas d'oxyde de carbone.

Quoi qu'il en soit, la première phase de la combustion, au contact immédiat du charbon, parait donner, sinon exclusivement CO, du moins une forte proportion de ce gaz : l'existence d'une flamme entourant le charbon en combustion, même lorsque celui-ci est exempt de matières volatiles, le prouve et montre que l'oxyde de carbone formé brûle ensuite au contact de l'oxygène ou de l'air en excès.

Dans la combustion au contact de l'air, cette seconde réaction est sans doute incomplète puisqu'on retrouve finalement une certaine proportion d'oxyde de carbone inaltéré.

Il est à penser que le rôle des cendres du charbon et l'influence de leur composition, dans cette combustion, plus ou moins complète, de l'oxyde de carbone, sont fort importants ; en catalysant la réaction, les cendres doivent contribuer à l'oxydation (2) de CO, qu'elles assurent à température plus basse, ou par une même température avec une vitesse plus grande.

Nous avons donc cherché à faire brûler les comprimés de charbon que nous avons préparés, en présence de l'air en excès, dans des conditions aussi semblables que possible, en déterminant chaque fois les proportions de CO^2 et de CO produits.

A cet effet, le comprimé était brûlé dans un tube de verre horizontal, d'un diamètre double du sien, dans un courant d'air de vitesse connue et tel que la quantité d'oxygène retrouvé en excès a toujours été au moins double de celle qui avait été combinée au carbone.

L'air était aspiré à travers le tube au moyen d'une trompe, le comprimé étant couché dans l'axe du tube, sur une petite glissière formée d'un agitateur mince recourbé en fer à cheval. Un tampon de coton de verre était placé entre le comprimé

(1) Moissan, *C. R.*, 1902, t. **135**, p. 925.

(2) A basse température, la réaction $2\,CO \rightarrow CO^2 + C$, catalysée par les cendres, peut aussi contribuer à l'élimination de CO.

introduit tout allumé, et le tube d'arrivée d'air, pour uniformiser la vitesse de l'air aux divers points de la section du tube laboratoire. Un compteur à gaz placé avant ce tube mesurait le débit d'air. Un aspirateur, branché entre le tube à combustion et la trompe, qu'on mettait en marche dix minutes après l'introduction du comprimé pour permettre au régime de combustion de se stabiliser, permettait de prélever une partie aliquote des gaz produits. Ces gaz passaient dans un premier jeu de tubes absorbeurs à potasse, puis sur une colonne d'oxyde de cuivre chauffée au rouge et ensuite dans un second jeu de tubes absorbeurs. L'augmentation de poids de ce second jeu de tubes divisée par le poids de l'acide carbonique total recueilli donne le 0/0 de carbone ayant brûlé à l'état de CO.

Sur la même espèce de comprimés, on a fait en général plusieurs essais à des vitesses différentes du courant d'air. On est parti du courant d'air le plus faible assurant la combustion et on est allé jusqu'à un courant produisant une combustion vive et assez rapide.

Les résultats obtenus ne pourraient être exacts que si toutes les conditions de la combustion étaient toujours reproduites identiquement, ce qui parait impossible à réaliser ; en particulier, la plus ou moins grande masse de charbon allumée, l'intensité de la combustion, la façon dont les cendres sont réparties sur la masse en ignition, etc., diffèrent forcément d'une expérience à l'autre. C'est pourquoi nous ne considérons les résultats donnés ci-après que comme assez grossièrement quantitatifs ; on verra qu'ils permettent toutefois de classer nettement les oxydes.

Résultats. — Exemple des résultats d'un essai :

Comprimé contenant charbon de bois + MnO^2.
Vitesse de l'air : $65^{lit},5$ à l'heure.
Volume de gaz prélevé pour l'analyse : $4^{lit},3$ (en 20 minutes).
CO^2 recueilli : $0^{gr},4955$.
CO^2 provenant de l'oxydation de CO : $0^{gr},0280$.
Pour 100 de C brûlé en CO $\frac{0,028 \times 100}{0,5235} = 5,5$.

TABLEAU

Nature du comprimé.	Vitesse de l'air. Litres par heure.	Pour 100 de carbone brûlé en CO.	Observations.
	1° *Charbon de bois.*		
Sans addition ..... (éch^on A).	40 61,5 78,5 96,5	20 13 13 15	
Charbon purifié ..... (éch^on B).	69,5	24	La faible quantité de charbon purifié n'a permis de faire qu'un comprimé.
CaO.....	20 69 81,5	14 13 16	
MgO.....	39 48	16 19	
Cr^2O^3.....	34,5 58,5 92,5	17 16 19	
MnO^2.....	24 28,5 36,5 65,5 72,5 98	5 3 3 5,5 9 15	
Mn^3O^4.....	37 60 70,5	13 17 15	L'oxyde précédent calciné au rouge blanc.
Fe^2O^3.....	27,5 54 96,5	18 19 11	

Nature du comprimé.	Vitesse de l'air. Litres par heure.	Pour 100 de carbone brûlé en CO.	Observations.
MoO^3	25,5	10	Combustion difficile.
	52,5	10	
V^2O^5	24	16	
	48	21	
	52	23	
	110	28	
U^3O^8	33	15	
	37	11	
CoO	19,5	5	Combustion très facile.
	33,5	9	
	37,5	10	
NiO	24	12	
	50	7	
	60	9	
	94	8	
CuO	24	15	
	55	9	
	60	9	
	85	15	
	122,5	15	
PbO	20	13	
	38,5	8	
	54	11	
	98	10	
Ag^2O	22,5	2	Charb^on bien allu^mé (0^gr,584 brûlé en 20 min.).
	25	4	Charb^on mal allu^mé (0^gr,278 brûlé en 20 min.).
	50,5	3	
	61,5	7	

Nature du comprimé.	Vitesse de l'air. Litres par heure.	Pour 100 de carbone brûlé en CO.	Observations.
SnO^2	60 75 100	16 11 13	Combustion difficile, ne se produit pas pour des vitesses d'air plus faibles.
Sb^2O^5	38,5 81,5	15 10	
$PbCrO^4$	30 65	18 23	

2° *Noir de fumée.*

(Chiffres probablement trop forts, par suite de petites quantités de carbures d'hydrogène volatilisés qui comptent comme CO).

$MnO^2 + Na^2CO^3$	42 103 126	11 10 12	
MoO^3	37 92	12 14	
CuO	13,5 36 51 88	10 10 8 8	Combustion assurée avec un courant d'air très lent.
PbO	58 102	10 12	
Sb^2O^5	33,5 56	11 11	
$PbCrO^4$	47 118	10 18	

Sur les chiffres trouvés on peut faire les remarques suivantes :

I. Dans beaucoup de cas, et en particulier dans la combustion du charbon de bois sans addition, la proportion d'oxyde de carbone passe par un minimum lorsque la vitesse du courant d'air croit. Il semble qu'on puisse tenter l'explication suivante : la transformation de CO en CO^2 est peut être moins bien assurée : aux faibles vitesses, par suite de la plus basse température des cendres, la combustion étant peu active ; aux grandes vitesses, par suite de l'entraînement rapide des gaz formés, par le courant d'air. Pourtant ce minimum ne s'observe pas toujours : la proportion de CO croit avec la vitesse de l'air pour V^2O^5 et CoO et décroit pour Fe^2O^3.

II. La proportion de CO augmente nettement lorsqu'on prive le charbon de bois de ses cendres.

III. Un certain nombre d'oxydes ont une action très faible : la chaux, ce qui s'explique facilement si l'action des cendres naturelles du charbon était déjà due surtout à cet oxyde ; la magnésie, l'oxyde de chrome, l'oxyde salin de manganèse ; tous oxydes ayant été fortement calcinés lors de leur préparation. L'inertie résultant de la calcination est particulièrement nette avec Mn^3O^4 qui provient d'un oxyde MnO^2 très actif.

IV. $PbCrO^4$ et surtout V^2O^5 paraissent fonctionner comme catalyseurs négatifs en accroissant la quantité d'oxyde de carbone.

V. Enfin, d'autres oxydes diminuent la proportion d'oxyde de carbone : l'action est faible pour U^3O^8,SnO^2, Sb^2O^5,Fe^2O^3 ; très nette pour MoO^3, CuO, PbO, NiO, CoO ; la plus forte pour MnO^2 et Ag^2O pour lesquels la proportion de CO tombe au voisinage de 3 0/0.

Conclusions. Un certain nombre d'oxydes ajoutés en faible proportion au charbon facilitent sa combustion à l'air. En particulier, certains, à la dose de 4 0/0, assurent la combustion du noir de fumée qui, dans les conditions expérimentées, ne brûle pas seul. Ils paraissent satisfaire à la condition, non suffisante, d'être réductibles, et leurs produits de réduction réoxydables, à température relativement basse.

Un certain nombre d'oxydes, qui ne sont pas les mêmes que les précédents, employés à la même dose, diminuent la proportion de l'oxyde de carbone produit dans la combustion du charbon seul. Parmi les plus actifs, on trouve ceux qui sont connus comme de bons catalyseurs d'oxydation (oxydation de l'alcool méthylique, du toluène etc.), par exemple : les oxydes de cuivre, de manganèse, et d'argent.

N° 10. — Miscibilité du phénol et des solutions minérales. Applications analytiques; par M. René DUBRISAY.

Dans un mémoire antérieur (1), j'avais exposé le résultat d'expériences faites en collaboration avec M. Toquet sur la miscibilité du phénol et des solutions minérales. J'avais indiqué la possibilité de baser sur les faits observés dans cette étude une méthode d'analyse physico-chimique, et annoncé que je poursuivais des recherches dans cet ordre d'idée : je me propose d'en décrire ici les résultats.

Je signalerai tout d'abord que, dans un but de simplification, la technique antérieurement décrite a été quelque peu modifiée. Je mets en présence des solutions minérales étudiées, non plus le phénol fondu, mais du phénol additionné d'un peu d'eau, en quantité suffisante pour constituer un ensemble homogène liquide à la température ordinaire. Il est alors possible de substituer aux opérations de pesées de simples pipetages. Une opération d'analyse physico-chimique est alors très simple. Soient A et B les solutions minérales dont on veut étudier l'action réciproque. A un volume x de A, on ajoute $100 - x$ de B et on constitue ainsi une série de liqueurs L. On met en présence, dans un tube à essai, des volumes égaux de phénol et des liqueurs L, et on chauffe jusqu'à dissolution complète. On laisse refroidir lentement et, au moyen d'un thermomètre gradué à 1/10 de degré placé dans le tube, on détermine la température T où le trouble apparait. En portant x en abcisses et T en ordonnées, on obtient une courbe qui permet de déterminer le mode d'action des corps dissous dans les liqueurs A et B.

J'exposerai les conclusions auxquelles cette étude m'a conduit dans les cas suivants :

1° Neutralisation de l'acide sulfurique;

2° Action de l'acide chlorhydrique sur les sulfates alcalins;

3° Action réciproque des sulfates. Formation des sulfates doubles.

1° *Neutralisation de l'acide sulfurique.*

Le tracé de la courbe de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la soude ne présente aucune particularité remarquable. J'ai

(1) *Bull. Soc. chim.*, 9-5-19.

indiqué dans le tableau I les chiffres qui m'ont permis d'obtenir cette courbe, représentée sur la figure I.

TABLEAU I.

Composition de la liqueur aqueuse :

Liqueur normale d'acide chlorhydrique....	10 cc.
Liqueur normale de soude	x
Eau	$200 - 10 - x$

x.	T.
0	68.30
4	68.80
8	69.20
10	69.40
12	69.10

La température d'apparition du trouble commence par s'élever, et, ceci est normal puisque, ainsi qu'il avait été constaté, les sels

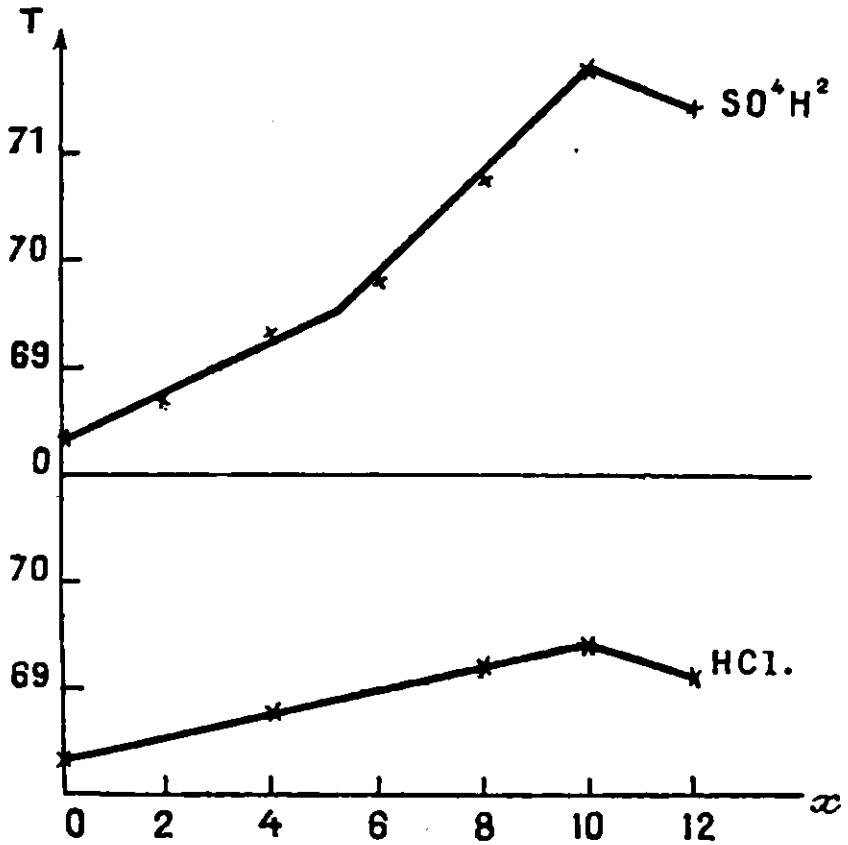


Fig. 1.

neutres diminuent plus que les acides la miscibilité du phénol et de l'eau. Les divers points se groupent très sensiblement sur une droite : puis, aussitôt qu'il y a excès de soude, la température de miscibilité diminue brusquement, un point anguleux se manifes-

tant au moment de la neutralisation complète. Ceci encore est conforme aux résultats antérieurement obtenus.

Pour l'acide sulfurique, les résultats sont différents. On a indiqué dans le tableau II les chiffres qui ont permis de tracer la courbe de neutralisation (fig. 1).

TABLEAU II.

Composition de la solution aqueuse :

Acide sulfurique normal	10 cc.
Soude normale	x
Eau	$200 - x - 10$

x.	T.
0	68.30
2	68.70
4	69.30
6	69.80
8	70.80
10	71.80
12	71.50

On observe ici deux changements dans l'allure de la courbe : le premier correspondant à l'addition d'une molécule NaOH pour une molécule SO^4H^2, c'est-à-dire à la formation du bisulfate, le deuxième à la saturation complète. Ce fait mérite d'être retenu. On n'a obtenu en effet aucun point singulier correspondant au bisulfate dans le tracé de la courbe de neutralisation de l'acide sulfurique soit par la méthode des conductibilités électriques (Mioletti et Masutti) soit par cryoscopie (Cornec).

J'ai contrôlé ce résultat en étudiant l'action d'une solution décinormale d'acide sulfurique sur une solution décinormale de sulfate de soude (1) (tableau III).

TABLEAU III.

x = volume de solution d'acide sulfurique N/10.
$100 - x$ = volume de solution de sulfate de soude N/10.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	85.20	85.20	»
16.666	82.30	82.60	+ 0.60
33.333	79.00	80.00	+ 1.00
59.000	76.15	77.40	+ 1.25
66.666	73.80	74.80	+ 1.09
83.333	71.80	72.20	+ 0.40
100.000	69.60	69.60	»

(1) M. Beckett Denison avait déjà conclu à la formation du bisulfate de soude

On a indiqué dans la 3e colonne les températures calculées par la règle d'additivité au moyen des deux températures extrêmes. S'il n'y avait aucune action de l'acide sulfurique sur le sulfate, il y aurait vraisemblablement égalité entre la température observée et la température calculée. Ici au contraire, on observe un écart systématique, nettement supérieur aux erreurs possibles d'expériences, et qui passe par un maximum lorsque les deux liqueurs sont ajoutées dans les proportions correspondant à la réaction.

Il n'en va pas de même lorsque l'on fait agir l'acide sulfurique sur le sulfate d'ammoniaque. Les résultats consignés dans le tableau IV montrent que dans ce cas, au contraire, les températures calculées et les températures observées sont sensiblement égales, les écarts sont faibles et se produisent tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre.

TABLEAU IV.

x = volume de SO^4H^2 N/10.
$100 - x$ = volume de $SO^2(NH^4)^2$ N/10.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	80.70	80.70	»
33.33	76.90	77.06	— 0.16
50.00	74.25	74.75	+ 0.10
66.66	72.70	72.76	— 0.06
100.00	69.80	69.80	»

2° *Action de l'acide chlorhydrique sur le sulfate de soude.*

Des mesures calorimétriques avaient conduit Ditte (1) et Berthelot (2) à admettre que l'acide chlorhydrique en solution réagissait sur le sulfate de soude, avec formation de chlore et mise en liberté d'acide sulfurique. Colson avait montré d'autre part qu'un état d'équilibre s'établissait lorsque l'acide chlorhydrique gazeux était mis en contact de sulfate de soude cristallisé.

J'ai confirmé ces résultats en étudiant la miscibilité avec le phénol des liqueurs obtenues en mélangeant des solutions équi-

à la suite de l'étude des changements de volume accompagnant le mélange des solutions d'acide sulfurique et de sulfate de soude (*Trans. of the Faraday Soc.* 26 mars 1912).

(1) DITTE, *C. R.*, 1880, t. **93**, p. 1163 et 1183.

(2) BERTHELOT, *C. R.*, 1880, t. **90**, p. 119.

moléculaires de sulfate de soude et d'acide chlorhydrique. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU V.

x = volume d'acide chlorhydrique N/10.
$100 - x$ = volume de SO^4Na^2 N/10.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	85.10	85.10	»
33.33	78.90	80.10	— 1.20
50.00	75.80	77.50	— 1.80
66.66	73.80	75.10	— 1.30
100.00	70.80	»	»

Ici encore on observe des écarts manifestes entre la température mesurée et la température calculée par la règle d'additivité.

Pour vérifier que je me trouvais bien en présence d'un phénomène d'équilibre, j'ai fait la même expérience avec le système NaCl N/10-SO^4H^2 N/10 : les résultats sont inscrits dans le tableau suivant :

TABLEAU VI.

x = volume de liqueur SO^4H^2 N/10.
$100 - x$ = volume de liqueur NaCl N/10.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	76.30	76.30	»
50	23.80	73.25	+ 0.55
100	70.20	70.20	»

Dans ce cas comme dans le cas du bisulfate et comme dans les exemples qui suivent, on conclut qu'il y a réaction chimique du fait qu'un écart se manifeste entre la température observée et la température calculée par la règle d'additivité. Il y a évidemment là une hypothèse, et rien ne permet *à priori* d'affirmer que l'addition d'un nouveau corps ne modifie pas la température de miscibilité sans qu'il y ait pour cela réaction chimique et formation de corps nouveaux. Dans le cas actuel, cela est toutefois peu vraisemblable. J'ai reconnu en effet que la règle d'additivité s'appliquait aux erreurs d'expérience près dans les systèmes HCl-SO^4H^2 et NaCl-SO^4Na^2.

3° *Formation de sulfates doubles.*

Pour étudier la formation des sulfates doubles, je partais de solutions à titres connus de sulfates A et B, et à un volume x de

la liqueur A j'ajoutais 100 x de la liqueur B. Les mesures décrites plus haut étaient répétées sur ces mélanges. On a indiqué dans le tableau suivant les températures observées et les températures calculées par la loi d'additivité.

TABLEAU VII.

Système sulfate de soude, sulfate d'ammoniaque.

x = volume de solution de sulfate de soude.
$100 - x$ = volume de solution de sulfate de soude.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	77.00	77.00	»
25	76.90	76.75	+ 0.15
50	78.60	78.50	+ 0.10
75	79.30	79.25	+ 0.05
100	80.00	80.00	»

TABLEAU VIII.

Système $SO^4Na^2 - SO^4K^2$.

x = volume de SO^4Na^2 N/10.
$100 - x$ = volume de SO^4K^2 N/10.

x.	T observée.	T calculée.	Ecart.
0	82.70	82.70	»
25	83.40	83.62	— 0.22
50	84.50	84.55	— 0.05
75	85.50	85.47	+ 0.03
100	86.40	86.40	»

TABLEAU IX.

Système $SO^4Na^2 - SO^4Mg$.

x = volume de SO^4Mg à 24 gr. par litre.
$100 - x$ = volume de SO^4Na^2 à 15 gr. par litre.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	76.90	76.90	»
20	78.20	80.50	— 1.30
60	85.20	86.62	— 1.42
100	93.10	93.10	»

TABLEAU X.

Système $SO^4(NH^3)^2$ — SO^4Mg.

x = volume de SO^4Mg à 24 gr. de sel cristallisé par litre.
$100 - x$ = volume de $SO^4(NH^3)^2$ à 15 gr. par litre.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	80.00	80.00	»
40	83.30	85.20	— 1.94
100	93.10	93.10	»

TABLEAU XI.

Système SO^4K^2 — SO^4Mg.

x = volume de SO^4Mg à 24 gr. par litre.
$100 - x$ = volume de SO^4K^2 à 20 gr. par litre.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	82.00	82.00	»
40	85.20	86.44	— 1.24
60	87.80	88.66	— 0.86
100	93.10	93.10	»

TABLEAU XII.

Système SO^4Zn — SO^4Am^2.

x = volume de SO^4Zu à 30 gr. psr litre.
$100 - x$ = volume de SO^4Am^2 à 15 gr. par litre.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	79.80	70.80	»
40	82.00	84.28	— 2.28
60	83.80	86.52	— 2.72
100	91.00	91.00	»

Il est difficile de ne pas être frappé par la circonstance que les écarts notables et systématiques entre les températures observées et les températures calculées se présentent précisément dans le cas des couples susceptibles de donner naissance à des sels doubles connus.

Pour pousser plus loin cette étude, je me suis inspiré d'un travail publié ici même (1) par MM. Urbain et Cornec, c'est-à-dire que, ainsi que l'avaient fait ces auteurs je porte en abcisses la composition de la liqueur, et en ordonnées l'écart entre la tempé-

(1) *Bull. Soc. chim.*, avril 1919.

rature de miscibilité observée et la température calculée par la règle d'additivité. Si les deux sels dissous mis en présence se combinent pour former un sel double non dissociable, la courbe représentative doit présenter un point anguleux, correspondant précisément à la composition du sel double. Si, au contraire, et c'est le cas général, le sel double est plus ou moins dissocié en ses composants, on obtient une courbe continue : MM. Urbain et Cornec ont montré que cette courbe doit présenter un maximum correspondant précisément à la composition du sel double si l'on a pris soin de partir de solutions initiales ayant même titre moléculaire (2).

Jai tout d'abord étudié le système sulfate de zinc, sulfate de potassium.

TABLEAU XIII.

Mélange de deux liqueurs à $0^{mol},0666$ par litre de sulfate de zinc et de sulfate de potassium.

x = volume de la liqueur de sulfate de potasse.
$100 - x$ = volume de la liqueur de sulfate de zinc.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	88.40	88.40	»
20	85.45	86.33	— 0.88
40	82.80	84.26	— 1.46
50	81.55	83.27	— 1.72
60	80.95	82.49	— 1.54
80	79.20	80.12	— 0.92
100	78.05	78.05	»

TABLEAU XIV.

Mélange de deux liqueurs à $0^{mol},050$ par litre de sulfate de zinc et de sulfate de potasse.

x = volume de la liqueur de sulfate de potasse.
$100 - x$ = volume de la liqueur de sulfate de zinc.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	82.40	82 40	»
25	80.00	80.45	— 0.45
40	78.45	79.20	— 0.83
50	77.45	78.50	— 1.05
75	76.20	76.55	— 0.35
100	74.60	74.60	»

(2) Si la loi d'action de masses est applicable, la courbe est un arc d'hyperbole dont le point le plus haut a pour abcisse le point correspondant à la composition du sel double.

On a représenté ces résultats sur la figure 2 : on observe un maximum correspondant au mélange équimoléculaire des deux sels, ce qui, d'après la remarque antérieurement faite, laisse présumer qu'une combinaison équimoléculaire des deux sulfates existe en solution. Or, on connaît le sel double de la série magnésienne SO^4K^2, SO^4Zn, $6\,H^2O$ (1).

Il était tout naturel de songer à procéder à une étude analogue sur les aluns. Mais ici, une difdculté apparaît. La température de

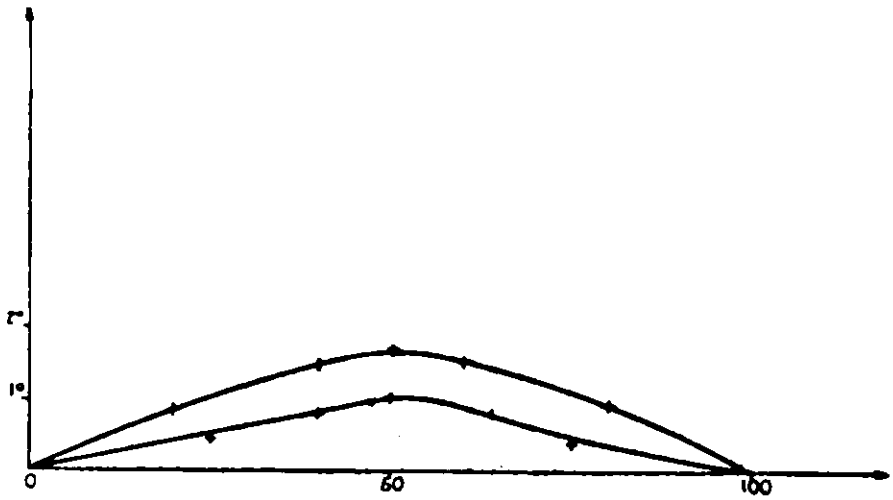


Fig. 2.

miscibilité du phénol avec les solutions de sulfate d'alumine est trop élevée pour que les mesures soient faciles. J'ai tourné la difficulté en employant non plus le phénol mais le phénol additionné d'alcool ordinaire. L'alcool étant soluble à la fois dans le phénol et dans l'eau la température de miscibilité se trouve nettement abaissée.

A la vérité, l'introduction d'un nouveau corps vient encore compliquer le système, et les conclusions que l'on peut tirer de mesures faites dans ces conditions sont évidemment moins satisfaisantes pour l'esprit.

(1) On peut remarquer sur la courbe, et l'on observe en tout cas dana les chiffres portés dans les tableaux que l'on n'obtient pas ici un arc d'hyperbole, puisque la courbe n'est pas symétrique par rapport à l'ordonnée moyenne. Ceci peut être attribué soit à ce que les variations de températures sont assez notables entre les diverses expériences, et que par suite la loi d'action de masses n'est pas applicable, soit à ce que le sulfate de zinc est hydrolysé. Mais les différences d'ordonnées entre des points symétriques sont du même ordre de grandeur que les erreurs d'expériences possibles : il serait donc illégitime de vouloir tirer une conclusion formelle.

TABLEAU XV.

Système $SO^4K^2 - (SO^4)^3Al^2$. Solutions à $0^{mol},475$ par litre.

x = volume de solution de sulfate de potasse.
$100 - x$ = volume de solution de sulfate d'aluminium.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	35.35	35.35	»
50	31.20	32.17	— 0.97
100	29.00	29.00	»

TABLEAU XVI.

Système $SO^4Li^2 - (SO^4)^3Al^2$. Solutions à $0^{mol},075$ par litre.

x = volume de solution de sulfate de lithium.
$100 - x$ = volume de solution de sulfate de potasse.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	35.35	35.35	»
50	32.80	32.87	— 0.07
100	30.40	30.40	»

TABLEAU XVII.

Système $SO^4Li^2 - (SO^4)^3Al^2$. Solutions N/10.

x = volume de solution de sulfate de lithium.
$100 - x$ = volume de solution de sulfate d'aluminium.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	40.40	40.40	»
50	36.90	37.00	— 0.10
100	33.60	33.60	»

TABLEAU XVIII.

Système $(SO^4)^3Al^2 - SO^4(NH^3)^2$. Solutions N/10.

x = volume de $(SO^4)(NH^3)^2$.
$100 - x$ = volume de $(SO^4)^3Al^2$.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	40.40	40.40	»
25	37.30	38.55	— 1.20
50	35.20	36.65	— 1.45
75	33.90	34.77	— 0.87
100	32.90	32.90	»

TABLEAU XIX.

Système $(SO^4)^3Al^2$ — SO^4Na^2. Solutions N/10.

x = volume de $(SO^4)^3Al^2$.
$100 - x$ = volume de SO^4Na^2.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	39.95	39.95	»
25	38.00	38.82	— 0.82
50	36.60	37.70	— 1.10
75	36.20	36.57	— 0.37
100	35.45	35.45	»

TABLEAU XX.

Système $(SO^4)^3Al^2$ — SO^4K^2. Solutions N/10.

x = volume de SO^4K^2.
$100 - x$ = volume de $(SO^4)^3Al^2$.

x.	T observée.	T calculée.	Écart.
0	40.40	40.40	»
25	38.30	39.01	— 0.71
50	36.60	37.62	— 1.02
75	35.50	36.27	— 0.77
100	34.85	34.85	»

Ici encore les écarts systématiques se manifestent dans le cas des couples qui donnent naissance à des sels doubles définis (aluns de potassium, de sodium, d'ammonium). Il semble donc naturel, malgré la restriction faite plus haut, d'admettre que ces trois aluns subsistent en solution, bien que partiellement dissociés dans les conditions de température et de dilution où les mesures ont été faites.

N° 11. — Sur la déshydrogénation des alcools par oxydationcatalytique;

par MM. Charles MOUREU et Georges MIGNONAG.

(10.12.1920).

INTRODUCTION.

A. — L'oxydation catalytique des alcools par l'oxygène ou l'air a donné lieu à un très grand nombre d'observations. On a, tout d'abord, employé le platine à l'état divisé, sous forme de noir de platine (Davy, Grimaux, Strecker), et réalisé l'oxydation de l'al-

cool éthylique (1), de l'alcool cinnamique (2) et de la glycérine (3). Mais, dans ces premières expériences, le catalyseur était mis en œuvre d'une manière assez brutale, en présence d'un excès d'air, de sorte qu'on constatait simplement la formation des aldéhydes correspondant aux alcools, à côté de produits résultant d'une oxydation plus avancée. Plus tard, Hofmann (4) institua une méthode de préparation de l'aldéhyde formique où il faisait passer des vapeurs d'alcool méthylique, en même temps que de l'air, sur du platine chauffé. Tollens (5) puis Lœw (6) ont substitué le cuivre au platine comme agent de contact. Ainsi modifiée, la méthode a pu être appliquée dans l'industrie à la préparation du formaldéhyde, ce qui a provoqué de nouvelles études, très complètes, ayant pour but de préciser les conditions favorables à une amélioration du rendement. Orloff (7) étudie l'influence de différents facteurs : 1° proportion d'alcool mélangé à l'air; 2° température, nature et dimensions du catalyseur; 3° vitesse du mélange gazeux; 4° influence des impuretés contenues dans l'alcool. Blanck (8) propose de substituer au cuivre l'argent précipité sur amiante. Max Leblanc et Plaschke (9) contrôlent d'une manière très rigoureuse l'influence des différents facteurs déjà étudiés par Orloff, examinent comparativement le cuivre et l'argent comme catalyseur et montrent que celui-ci est préférable au cuivre. Fokine (10) expérimente un grand nombre de catalyseurs à température élevée, au rouge, (Co, Ni, Mn, Pt, Cu, Ag, Au); il classe l'or, le cuivre et l'argent parmi les catalyseurs les plus actifs.

En dehors de l'oxydation de l'alcool méthylique; on a étudié également celle d'un certain nombre d'autres alcools. Trillat (11) a dirigé les vapeurs de différents alcools mélangées à l'air sur une spirale de platine, maintenue à température convenable par un

(1) Davy, *J. Chem. Ph. Schweig.*, 1821, t. **31**, p. 240.

(2) Strecker, *Ann. Chem.*, 1855, t. **93**, p. 370.

(3) Grimaux, *Bull. Soc. chim.*, 1886, t. **45**, p. 481.

(4) Hofmann, *Ann. Chem.*, 1868, t. **145**, p. 357. — *D. ch. G.*, 1869, t. **2**, p. 152; 1878, t. **11**, p. 1686.

(5) Tollens, *D. Ch. G.*, 1882, t. **15**, p. 1629; 1883, t. **16**, p. 917; 1886, t. **19** p. 2134.

(6) Lœw, *Journ. prakt. chem.* (2), 1886, t. **33**, p. 324. — *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 289.

(7) Orloff, *Journ. Soc. chim. phys. R.*, 1907, t. **39**, p. 855, 1023.

(8) Blanck, *D. R. P.*, p. 228, 697.

(9) Max Leblanc et Plaschke, *Zeitch. f. Electrochemie*, 1911, t. **17**, p. 45-47.

(10) Fokine, *Journ. Phys. chim. R.*, 1913, t. **45**, p. 286-288.

(11) Trillat, *Bull. Soc. Chim.*, (3) 1902, t. **27**, p. 797; 1903, t. **29**, p. 35.

courant électrique. Dans ces conditions, l'alcool éthylique est déjà oxydé à 225° et l'est très fortement au rouge sombre, où l'on a recueilli 16,8 0/0 d'aldéhyde et 2,3 0/0 d'acétal. Une proportion d'aldéhyde peu différente est obtenue avec l'alcool propylique, elle s'abaisse à 12 0/0 avec l'alcool butylique et à 5 0/0 avec l'alcool isobutylique. L'alcool isopropylique fournit 16 0/0 d'acétone, l'alcool allylique 5,8 0/0 d'acroléine, l'alcool benzylique 4 0/0 d'aldéhyde benzoïque, l'alcool cuminique 5,7 0/0 de cuminal (l'isoeugénol 2,9 0/0 de vanilline). Le même auteur a obtenu des résultats tout à fait comparables en substituant à la spirale de platine un cylindre de toile métallique de cuivre. Egalement en présence de cuivre, Orloff (1) a étudié l'oxydation par l'air des alcools éthylique, propylique, isobutylique, amylique.

En outre des métaux que nous venons d'examiner, on a proposé, comme catalyseur d'oxydation des substances organiques, un certain nombre d'oxydes métalliques. Sabatier et Mailhe (3), en même temps que Matignon et Trannoy (2), ont montré que les oxydes de fer, de cuivre, de nickel, de cobalt, d'argent, de chrome, de manganèse et d'uranium, possèdent des propriétés comparables à celles du platine divisé. Il en est de même du pentoxyde de vanadium (4) V^2O^5, de la silice et de l'oxyde de molybdène (5).

Dans un travail récent, où il développe une communication qui fut faite à la Société chimique en 1913, Senderens (6) a étudié qualitativement l'oxydation catalytique par l'air en présence d'oxydes métalliques (V^2O^3, Mo^2O^3, ZnO, CuO, NiO, Fe^2O^3, MnO^2), de silice ou de métaux divisés (Cu, Ni, Fe, Mg, Al Ag, Pt). Ces expériences, fort intéressantes au point de vue du classement de l'activité des catalyseurs et, dans certains cas, du mécanisme général de l'oxydation, n'apportent cependant pas d'indications précises au sujet de la valeur d'un catalyseur pour la préparation des aldéhydes ou des cétones, les proportions d'alcool et d'air mis en œuvre n'étant pas définies. Nous avons observé, et ce fait a été déjà remarqué par Orloff, par Max Leblanc et Plaschke et par Fokine, que si l'on s'écarte de certaines proportions, la réaction change d'allure. Senderens indique que, dans l'oxydation des

(1) Orloff, *Journ. Soc. chim. phys. R.*, 1908, t. **40**, p. 298, 799.

(2) Sabatier et Mailhe. *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 1394.

(3) Matignon et Trannoy, *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 1210.

(4) Naumann, Mœser et Lindenbaum, *Journ. prakt. chem.* (2), 1907, t. **75**, p. **146**.

(5) Sabatier et Mailhe, *Bull. Soc. Chim.*, (4) 1909, t. **5**, p. 132.

(6) Senderens, *Bull. Soc. Chim.*, (4) 1913, t. **13**, p. 628. *Ann. de Ch.*, (9) 1920, t. **13**, p. 266-283.

alcools forméniques RCH^2OH ou $RCHOHR'$, les résidus R et R' sont plus atteints, même avec l'argent, que les groupements CH^2OH ou CHOH ; un tel résultat ne peut tenir qu'aux conditions très particulières des opérations de Senderens, car nous montrerons que les mêmes alcools peuvent être transformés en aldéhyde ou en cétone avec des rendements de 90 à 95 0/0, preuve que dans nos expériences c'est le groupement fonctionnel alcool qui est le plus vulnérable.

B. — Ayant eu, au cours de la Guerre, à réaliser la transformation de l'alcool butylique secondaire en méthyléthylcétone, nous avons cherché à effectuer la déshydrogénation par oxydation catalytique.

Cet alcool résultait de l'isomérisation de l'alcool butylique primaire normal, qu'on transformait d'abord en butylène, puis en acide butylsulfurique :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH = H^2O + CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2$$

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2 + SO^4H^2 = CH^3\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{SO^4H}{|}}{CH}\text{-}CH^3$$

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{SO^4H}{|}}{CH}\text{-}CH^3 + H^2O = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3 + SO^4H^2$$

Dans la dernière phase du traitement, action de la vapeur d'eau sur l'acide butylsulfurique, on sépare, par simple distillation, un hydrate contenant des traces de produits sulfurés.

Si l'on veut appliquer la méthode générale de déshydrogénation par le cuivre divisé de Sabatier et Senderens à cet alcool pour obtenir la méthyléthylcétone, il est nécessaire de le déshydrater et de lui faire subir une purification très soignée, sans quoi l'activité du métal divisé diminue rapidement et arrive à disparaître même complètement (1). C'est en vue d'éviter ces dernières purifications que nous avons déshydrogéné l'alcool secondaire par oxydation catalytique.

Dans quelques expériences préliminaires nous avons mis en œuvre deux catalyseurs : le cuivre et l'argent. En examinant comparativement ces deux métaux au point de vue de leurs actions catalytiques, nous avons reconnu que le cuivre donne lieu avec

(1) Si l'on a soin de purifier convenablement l'alcool butylique secondaire issu de l'hydrolyse de l'acide butylsulfurique, cette méthode peut donner des résultats intéressants, et l'on a préparé de grandes quantités de méthyléthylcétone par ce procédé.

beaucoup plus de facilité à des réactions secondaires; il en résulte que les limites de température, pour une oxydation régulière (sans décomposition ou oxydation trop avancées), sont très étroites. L'argent nous a paru préférable; il est doué d'une très grande activité, qui, dans les conditions où nous nous sommes placés, s'est parfaitement maintenue, l'oxygène mis en œuvre (air ou oxygène pur) ayant été dans tous les cas utilisé en totalité (1).

Préparation du catalyseur.

On prépare l'argent très divisé nécessaire à ces opérations en le précipitant de sa solution de nitrate par de l'aldéhyde formique sur un support inerte tel que l'amiante. On découpe dans du carton d'amiante des petits carrés de 3 à 5 mm. de côté, qu'on imprègne d'une solution concentrée de nitrate d'argent (25 0/0). L'amiante ainsi traitée est introduite dans une étuve à 110°, où elle est maintenue pendant une heure. Après ce chauffage on répand sur l'amiante une solution d'aldéhyde formique à 40 0/0, en n'ajoutant que la quantité de solution qui peut être absorbée; on porte à l'étuve, puis l'on renouvelle le traitement à l'aldéhyde formique qui est répété 3 ou 4 fois. On chauffe ensuite à 400°, pendant 2 ou 3 heures, la masse obtenue, soit dans une capsule, soit dans le tube même qui servira à l'oxydation.

Pour réaliser l'oxydation des divers alcools, nous avons été conduits à mettre en œuvre trois modes opératoires, analogues quant au principe, mais dont chacun présente des avantages dans des cas déterminés.

I. — Oxydation par l'air en présence d'une seule masse catalytique.

Un premier mode opératoire est le suivant :

On place le catalyseur dans un tube de verre sur une certaine longueur (10 cm. à 12 cm.), et, au sein de la masse catalytique ainsi disposée, on introduit un couple thermo-électrique, qui permet de connaître la température et de conduire l'opération.

Sur le catalyseur, porté à une température comprise entre 230° et 300°, on dirige un mélange d'air et de vapeurs d'alcool. La proportion d'air est voisine de celle qui est théoriquement néces-

(1) Le présent mémoire est le développement de deux notes communiquées à l'Académie des Sciences. *C. R.*, 1920, t. 170, p. 258 et *C. R.*, 1920, t. 171, p. 652.

saire pour transformer l'alcool en aldéhyde ou en cétone; la pratique montre cependant que, le plus souvent, on a avantage à employer une quantité d'air un peu inférieure à la quantité théorique. L'oxydation a lieu immédiatement, et la température du catalyseur s'élève; on la maintient dans les limites convenables.

Description de l'appareil. Marche de l'opération. — L'appareil dont nous nous sommes servis pour la mise en œuvre de cette méthode comprend essentiellement : 1° un compteur A, qui permet de mesurer à chaque instant la quantité d'air envoyée dans l'appareil; 2° un dispositif pour l'introduction de l'alcool B; 3° l'appareil à catalyse proprement dit, constitué par un tube de verre de 20 mm. de diamètre, renfermant en C la masse catalytique; ce tube est placé sur une grille.

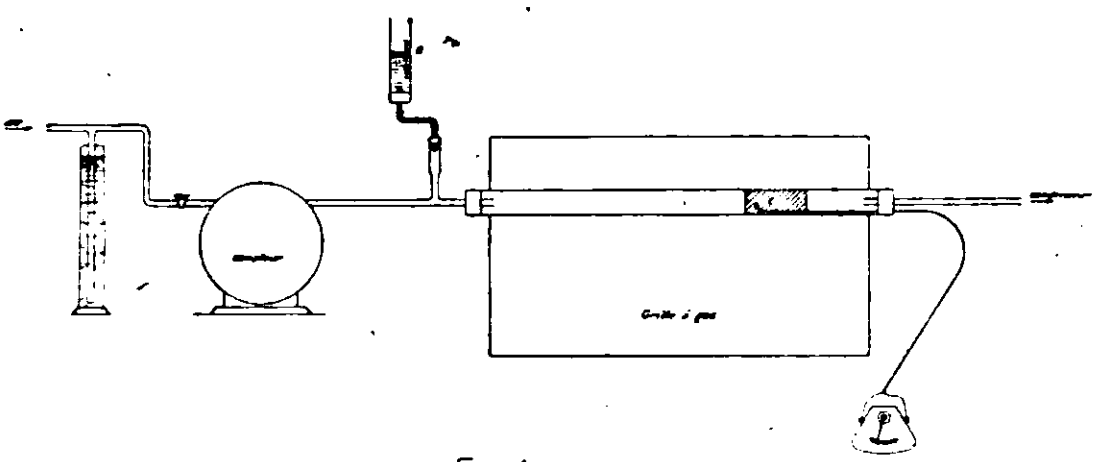


Fig. 1

A l'aide d'une soufflerie on envoie de l'air dans le compteur, la pression étant maintenue sensiblement constante au robinet R par un tube plongeant de 30 à 40 cm. dans l'eau d'une éprouvette E; le débit de la soufflerie est, à cet effet, établi de manière à laisser subsister un léger dégagement d'air à l'extrémité du tube. L'alcool à traiter est renfermé dans un récipient gradué B; un tube capillaire *t* en règle l'écoulement. Le débit du tube capillaire étant déterminé, on règle convenablement le robinet R pour que la quantité d'air correspondant au débit de l'alcool pénètre dans l'appareil. La masse catalytique est disposée sur une longueur de 10 à 12 cm. à l'avant du tube, la partie postérieure de celui-ci servant de chambre pour le mélange du gaz et de la vapeur. Une pince thermoélectrique est placée au sein de la masse catalytique, dans la région où a surtout lieu l'oxydation.

Les produits sont condensés ou absorbés par des liquides convenables. Les gaz issus de la réaction sont recueillis en totalité dans un gazomètre pour être ensuite analysés.

Par le procédé que nous venons de décrire, on a traité les alcools éthylique, isopropylique, allylique, butylique secondaire, benzylique, cinnamique, et obtenu les aldéhydes et les cétones correspondants, avec des rendements variant de 50 à 90 0/0.

Nous avons reconnu que pour les premiers termes il est très difficile de maintenir la masse catalytique à une température peu élevée. L'argent est, en effet, un catalyseur très actif, et la réaction a lieu sur les premières portions d'amiante argentée rencontrée par le mélange gazeux; de sorte que la température du catalyseur s'élève et atteint souvent le rouge, causant ainsi une décomposition plus ou moins notable des produits formés. Pour éviter cette élévation de température et réduire autant que possible les décompositions, nous avons opéré en présence d'un excès de vapeurs d'alcool, excès variable suivant les cas et compris entre 20 et 60 0/0 de la quantité théorique. Dans certains cas (alcools à poids moléculaire élevé : alcool benzylique, alcool cinnamique) et malgré la forte proportion de vapeur d'alcool en excès (60 0/0), nous n'avons pu éviter la formation de goudrons à la surface du catalyseur, ce qui, peu à peu, paralyse son activité.

II. — Oxydation par l'air en présence de deux masses catalytiques.

Nous avons donc cherché à améliorer cette première technique. Pour les alcools volatils nous avons reconnu qu'il y avait avantage à fractionner l'oxydation, en l'effectuant sur deux masses catalytiques placées l'une à la suite de l'autre. On fait arriver sur la première les vapeurs de l'alcool à traiter mélangées d'une quantité d'air notablement inférieure (40 à 50 0/0)) à la quantité calculée. L'oxydation se poursuit ici dans d'excellentes conditions. Les produits qui en résultent passent sur la deuxième masse catalytique, où ils rencontrent le complément d'air nécessaire; la réaction y est également très régulière, parce que l'air s'y trouve très dilué. Au point de vue de la pratique, il est très facile de régler les différents débits en vue de faire travailler les deux masses catalytiques à la même température.

Description de l'appareil. Marche de l'opération. — La figure ci-dessous fait comprendre aisément le fonctionnement de cet appareil. L'air, dont le débit a été réglé au compteur à l'aide du robinet R (débit proportionnel à la quantité d'alcool qui s'écoule par le tube capillaire *t*), passe par les robinets R_1 et R_2, qui alimentent les masses catalytiques C_1, et C_2; à chaque masse aboutit une pince thermoélectrique, qui permettra de connaître sa température.

Pour que le débit d'alcool soit aussi régulier que possible, le récipient B est muni d'un dispositif à niveau constant, et, en outre, la partie supérieure de ce récipient est reliée par un tube au tube d'amenée d'air, ce qui rend l'écoulement du liquide indépendant de la pression de l'air dans l'appareil (pression qui est très faible, quelques centimètres d'eau, mais dont la variation affecte tout de même le débit de l'alcool).

L'appareil étant convenablement réglé et les deux robinets R_1 et R_2 entièrement ouverts, on porte le tube à une température de 250-300°. On fait couler l'alcool et on introduit l'air; immédiatement la température des masses catalytiques s'élève. Généralement l'une s'échauffe plus rapidement que l'autre, et elle peut

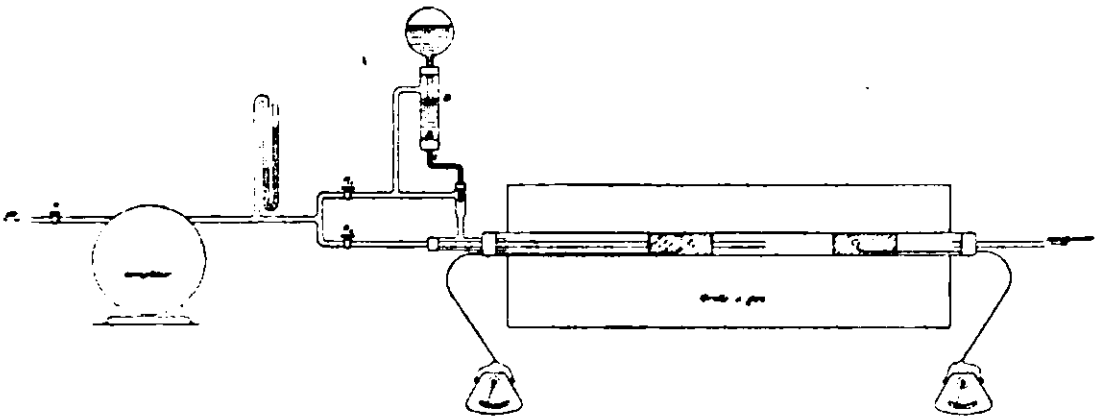


Fig. 2

même atteindre le rouge; on ferme alors légèrement le robinet correspondant à la masse dont la température est la plus élevée, manœuvre très simple qui a pour effet de diminuer la quantité d'air réagissant à son contact et d'augmenter la quantité d'air arrivant au contact de l'autre. On voit qu'il sera ainsi très facile de régler l'oxydation sur chaque masse et, par conséquent, de les maintenir toutes deux à la même température. Le chauffage extérieur est établi de manière à maintenir les deux masses à la température la plus convenable.

Par cette méthode nous avons traité, avec de bons résultats (voir plus loin), les alcools méthylique, éthylique, butylique normal, butylique secondaire, et isoamylique. Pour un appareil déterminé le débit peut être, dans bien des cas, 4 fois plus grand que si l'appareil ne comprend qu'une seule masse catalytique; on peut, en outre, se rapprocher davantage des conditions théoriques de l'oxydation et obtenir un produit brut à forte teneur en aldéhyde ou en cétone. Mais si le procédé est d'une utilisation

aisée dans le cas des alcools facilement volatils, il devient plus difficile à appliquer aux termes de rang élevé. C'est ainsi qu'avec l'alcool benzylique nous avons observé la formation de goudrons et rencontré en même temps quelques difficultés dues à la faible volatilité du produit (condensation à la surface des masses catalytiques).

III. — Oxydation sous pression réduite

Pour généraliser la méthode et l'étendre aux alcools à poids moléculaire élevé, nous avons imaginé une nouvelle technique, qui consiste à oxyder les alcools, en présence du même catalyseur, par l'*oxygène sous pression réduite*.

Description de l'appareil. Marche de l'opération. — L'appareil diffère peu de celui que nous avons utilisé dans le cas de l'air. Un compteur est mis en communication avec un générateur d'oxygène

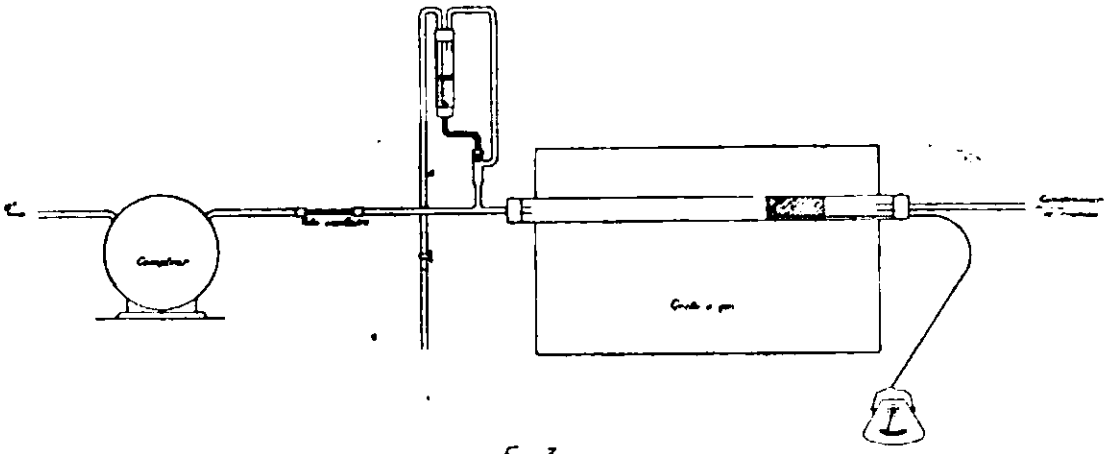


Fig 3

donnant ce gaz sous une pression de 15 à 20 cm. d'eau. Un dispositif pour l'introduction régulière de l'alcool par un tube capillaire, rendu indépendant de la pression, est muni d'un petit tube *a* permettant, sous l'influence du vide, le remplissage du réservoir pendant l'oxydation. Pour avoir un débit constant d'oxygène sous pression réduite, on interpose entre le compteur et l'appareil un tube capillaire (tube à tige de thermomètre).

On détermine tout d'abord le débit du tube capillaire servant à l'introduction de l'alcool, on calcule le débit d'oxygène théoriquement nécessaire, et l'on choisit un tube capillaire donnant un débit gazeux inférieur de 20 à 25 0/0 au débit théorique. Ensuite on porte la masse catalytique à 230-300°, et l'on fait le vide à la trompe (20 à 40 mm.). Quand l'appareil est purgé d'air, on introduit l'alcool à traiter ; aussitôt la température de la masse catalytique

tique s'élève. Par un réglage convenable du chauffage extérieur on la maintient entre 300 et 350°.

L'oxydation a lieu très régulièrement. Si elle est bien conduite les produits sont presque incolores. Nous n'avons pas étudié les gaz pouvant résulter d'une décomposition; nous pouvons indiquer seulement qu'ils ne sont pas abondants. En effet, aussitôt que l'on introduit l'alcool dans l'appareil et par conséquent que l'on utilise l'oxygène, le vide s'améliore (1). En outre, si l'on pèse les produits obtenus, le poids est très voisin du poids théorique, ce qui indique bien qu'il n'y a pas eu de forte décomposition.

Nous avons traité par cette méthode l'alcool benzylique, l'alcool cinnamique, l'alcool caprylique secondaire, l'alcool phényléthylique, l'alcool dodécylique, le géraniol.

Nous n'avons utilisé qu'un dispositif comprenant une seule masse catalytique, mais il serait facile de réaliser sous pression réduite l'oxydation catalytique fractionnée, comme nous l'avons fait, en présence d'air à la pression atmosphérique, dans le cas des alcools volatils. Nous pensons même que cette technique donnerait des résultats intéressants, surtout si l'on envisageait l'application du procédé sur une grande échelle.

IV. — Oxydation de quelques alcools. — Résultats.

A. L'alcool méthylique a été oxydé, par l'air, dans un appareil comprenant deux masses catalytiques, que l'on a maintenues à 360-400°. L'oxydation de cet alcool est assez délicate, par suite de la décomposition facile, à la température où l'on opère, de l'aldéhyde formique en hydrogène et oxyde de carbone, d'une part, et, d'autre part, de l'acide formique, dont il est difficile d'éviter la formation, en hydrogène et gaz carbonique. Dans le mélange gazeux recueilli, on observe la présence des trois gaz : hydrogène, oxyde de carbone, gaz carbonique (2).

L'*alcool éthylique*, oxydé suivant la même technique que l'alcool

(1) Le débit du tube capillaire par où arrive l'oxygène étant déterminé en faisant le vide à la trompe à eau dans l'appareil sans que l'oxygène soit utilisé, il faut tenir compte, quand on choisit le tube, de l'amélioration du vide pendant l'oxydation, ce qui tend à augmenter le débit de l'oxygène.

(2) Tout récemment Moyer-Delvyn Thomas a publié une très intéressante étude sur la préparation de l'aldéhyde formique par oxydation catalytique. Cet auteur a également reconnu que l'argent était le meilleur catalyseur. Il est parvenu à transformer 55 0/0 de l'alcool avec un rendement en aldéhyde de 90,5 0/0 de l'alcool transformé (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. **42**, p. 867).

méthylique, fournit l'aldéhyde éthylique sans formation appréciable d'acide acétique.

Nous avons traité également en présence de deux masses catalytiques les alcools *butylique normal, butylique secondaire* et *iso-amylique*; les aldéhydes et cétones correspondants ont pu être obtenus avec d'excellents rendements.

Le tableau ci-contre résume les résultats relatifs aux expériences que nous avons effectuées avec ces cinq alcools soumis à l'oxydation fractionnée.

B. — Disposant de trop petites quantités d'alcool isopropylique et d'alcool allylique pour pouvoir opérer avec un appareil à deux masses catalytiques, nous avons réalisé l'oxydation de ces deux alcools suivant notre première technique décrite plus haut (une seule masse catalytique).

L'*alcool isopropylique* est très facilement transformé en acétone par oxydation en présence d'une quantité d'air inférieure de 20 0/0 à la quantité théorique; on n'observe que des traces de gaz carbonique et d'oxyde de carbone dans les gaz dégagés, qui sont constitués par de l'azote sensiblement pur. Le rendement en acétone est de 90 0/0 par rapport à l'alcool transformé.

L'*alcool allylique* traité en présence d'une quantité d'air inférieur d'un tiers à la quantité théorique, donne facilement l'acroléine. Le rendement est de 70 à 75 0/0 de l'alcool transformé.

C. — Nous avons oxydé par l'air, et aussi par l'oxygène sous pression réduite, les alcools suivants :

Alcool benzylique : 1° *Oxydation par l'air.* — On a employé la technique la plus simple (une seule masse catalytique) (1) en réduisant la quantité d'air. A 300° on transforme régulièrement l'alcool en aldéhyde. Par un seul passage on peut oxyder 40 0/0 de l'alcool, et le rendement en aldéhyde est d'environ 80 0/0 de l'alcool transformé. Il n'y a pas formation appréciable d'acide benzoïque;

2° *Oxydation par l'oxygène sous pression réduite.* — L'alcool benzylique est oxydé facilement (une seule masse catalytique) sous une pression de 30 à 40 mm. à 320-330°; on n'observe pas de décomposition, et la formation de goudrons au voisinage du catalyseur est insignifiante. Dans les conditions de l'expérience, en présence d'une quantité d'oxygène inférieure de 20 0/0 à la quantité théorique, il ne se produit pas d'acide benzoïque. Le rendement en aldéhyde est de 80 à 90 0/0 de l'alcool transformé.

(1) Cet alcool étant trop peu volatil, nous avons reconnu qu'il était difficile de lui appliquer la méthode d'oxydation actionnée.

Alcools soumis à l'oxydation fractionnée par l'air (deux masses catalytiques).

Alcools.		Débit de l'alcool (gr. par minute).	Air (cc. par minute). Utilisé.	Air (cc. par minute). Théoriqu^e.	Température des masses catalytiques. 1.	Température des masses catalytiques. 2.	CO^2 0/0.	CO 0/0.	Oxygène 0/0.	Aldéhyde ou cétone formée 0/0.	Aldéhyde ou cétone R' 0/0 par rapport à l'alcool transformé.
Alcool méthylique...	Exp. I.....	gr 0,508	866	954	346-420	340-400	6,5	9,7	0	38	51
	Exp. II.....	0,487	746	915	360-370	359-370	6	6	0	42	62
Alcool éthylique	Exp. I.....	0,778	893	1040	334-380	320-380	1,1	5	0	73	89,2
	Exp. II.....	0,822	1080	1060	340-380	359-400	1,1	5	0	84	89
Alcool butylique normal.	Exp. I.....	0,950	776	782	?	300-380	2,27	5	0	82	88
	Exp. II.....	1,040	528	830	?	330-344	0,8	2,3	0	54	93
	Exp. III....	0,980	793	790	344-352	348-355	1	3,5	0	83	92,8
Alcool butylique secondaire.....		3,000	2055	2355	360-380	360-380	0	0,6	0	88	95 à 96
Alcool amylique (de fermentation) .		1,140	880	800	320-330	320-340	1,1	2,1	0	89	93

Alcool cinnamique. 1° *Oxydation par l'air.* — Traité dans les mêmes conditions que l'alcool benzylique, il a fourni l'aldéhyde avec un rendement de 60 à 70 0/0 de l'alcool transformé ;

2° *Oxydation par l'oxygène sous pression réduite.* — La quantité d'oxygène mise en œuvre étant inférieure de 30 à 35 0/0 à la quantité théorique, un traitement semblable à celui de l'alcool benzylique a fourni l'aldéhyde avec un rendement de 80 à 90 0/0 de l'alcool transformé.

D. — Les alcools suivants ont été traités exclusivement par l'*oxygène sous pression réduite.*

Alcool phényléthylique. — Cet alcool est oxydé très aisément, sans altération seusible, à 300-320°, et sous 25 mm., en présence d'une quantité d'oxygène inférieure de 20 0/0 à la quantité théorique. Le rendement en aldéhyde est de 80 à 85 0/0 de l'alcool transformé.

Alcool capryliquo secondaire. — Traité à 330-340°, sous 25 30 mm. en présence d'une quantité d'oxygène inférieure de 15 0/0 à la quantité théorique. Rendement en cétone : 70-80 0/0 de l'alcool transformé.

Alcool dodécylique. — Cet alcool s'oxyde très facilement à 310-320° sous 30 mm.; comme dans les cas précédents, nous avons maintenu la vapeur d'alcool en excès (20 0/0). L'aldéhyde se solidifie immédiatement à la sortie de l'appareil, il n'y a pas formation appréciable d'acide. Rendement en aldéhyde : 80 à 85 0/0 de l'alcool transformé.

Géraniol. — En présence d'une quantité d'oxygène inférieure de 30 à 40 0/0 à la quantité théorique, et sous une pression de 25-30 mm., cet alcool est facilement transformé en citral à 300-310°. On recueille un produit incolore (poids théorique) possédant, à côté de l'odeur du géraniol, une odeur de citral très nette et très pure. On extrait par le bisulfite 50 0/0 de produit. N'ayant pas poursuivi la séparation du géraniol et du citral, nous ne pouvons pas préciser les rendements. Il est intéressant de noter toutefois que nous n'avons pas observé de décomposition et que les produits obtenus ne possèdent pas la moindre odeur de produits pyrogénés.

Nous avons également cherché à appliquer la méthode d'oxydation catalytique par l'oxygène sous pression réduite à l'*anthracène* et nous avons constaté la formation d'anthraquinone.

Conclusion

On voit qu'il est très facile, par oxydation catalytique en système gazeux, d'effectuer la déshydrogénation des alcools primaires et secondaires et d'obtenir les aldéhydes et les cétones avec de bons rendements.

Il est remarquable que, dans de telles conditions, il n'y ait pour ainsi dire pas formation d'acide au cours de la préparation des aldéhydes.

Des trois techniques que nous avons indiquées, la première est d'une application aisée; elle peut être mise en œuvre pour les premiers essais et chaque fois qu'on ne cherche pas à obtenir des rendements élevés. Nous conseillons, pour les alcools facilement volatils, l'oxydation fractionnée par l'air, et, à partir des alcools en C^6, la méthode basée sur l'utilisation de l'oxygène sous pression réduite (1).

N° 12. — Éthérification par la zircone; par MM. A. MAILHE et F. de GODON.

(10.12.1920)

L'un de nous a montré antérieurement avec M. Sabatier (2), que l'anhydride titanique constituait un bon catalyseur d'éthérification. Cet oxyde permet d'atteindre les éthers-sels avec des rendements compris entre 69 et 72 0/0, lorsqu'on oppose molécules égales d'un acide et d'un alcool aliphatiques, à la température de 280-300°. Un excès d'alcool augmente la dose d'éther formé. Ainsi en mélangeant une molécule d'acide isobutyrique successivement avec 1, 2, 4 molécules d'alcool ordinaire, il se forme 71 0/0, 83,5 0/0 et 91 0/0 d'éther isobutyrique.

L'oxyde de thorium possède également la propriété de favoriser la formation des éthers-sels, mais son activité est bien moins grande que celle de l'oxyde de titane. C'est ainsi que dans un mélange équimoléculaire d'acide acétique et d'alcool, on arrive avec l'oxyde titanique à transformer en éther 60 0/0 d'acide, à la température de 230°, et seulement 45 0/0 avec l'oxyde de thorium.

Nous avons pensé que l'oxyde de zirconium pourrait convenir

(1) Nous tenons à remercier particulièrement Mlle Jeanne Lévy pour l'aide intelligente et active qu'elle nous a prêtée au cours de ces travaux.

(2) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, t. 152, p. 494.

également pour effectuer la préparation des éthers-sels. Au lieu de nous borner à faire une description rapide du phénomène, nous avons fait varier les conditions de la réaction, comme dans l'étude de la préparation de l'éther ordinaire (1), lorsque nous avons opposé aux divers acides, les différents alcools formé-niques.

Acétate d'éthyle. — 1° Dans un tube de verre d'une longueur de 70 cm. on a introduit une molécule-gramme de zircone, soit 122 gr. Elle a été répartie sur une longueur de 60 cm. environ. Le tube, chauffé sur une grille à gaz a été porté d'abord à la température de 240°. A l'aide d'un tube capillaire, le mélange acide-alcool a été introduit par l'une des extrémités du tube et le produit condensé recueilli dans un vase muni d'une tubulure qui permettait de fixer un tube à dégagement permettant de constater qu'il ne se produisait aucun gaz pendant la réaction.

Dans ces conditions, 1 molécule d'acide acétique (60 gr.), mélangé à 1 mol. d'alcool absolu (46 gr.) a donné, pour une vitesse de passage de 55 cc. à l'heure, 20 0/0 d'acide transformé.

La température du catalyseur a été élevée jusqu'à 280-290°. Le même mélange liquide a fourni :

Pour une vitesse de	60 cc.,	40 0/0 d'acide	transformé
—	40	50	—

2° La même masse de catalyseur a été ensuite disposée sur une longueur d'un mètre, dans un tube de $1^m,20$ de manière à augmenter sa surface. A la même température de 280-290°, le mélange équimoléculaire d'acide et d'alcool a fourni :

Pour une vitesse de	46 cc.,	47 0/0 d'acide	transformé
—	36	60	—

Ces premiers résultats indiquent que la même masse du catalyseur disposée sur une surface plus grande, n'augmente pas sensiblement l'action catalytique ;

3° Le poids de catalyseur a été augmenté de manière à placer 2 molécules-grammes de zircone, soit 244 gr. dans un seul tube, sur une longueur de un mètre. La température étant maintenue vers 280-290°, de manière à éviter la production de tout dégagement gazeux, nous avons dirigé sur le catalyseur un mélange à

(1) A. Mailhe et de Godon, *Bull. Soc. chim.*, 4° s., t. 25, p. 565; 1919.

molécules égales d'acide acétique et d'alcool absolu avec des vitesses différentes :

Vitesse du liquide.	Acide transformé.
80cc	44 %
68	50
60	55
50	60
40	71

Ces chiffres montrent d'abord qu'en augmentant la masse du catalyseur, on obtient pour la même vitesse du liquide un rendement beaucoup plus important en éther acétique. En effet, pour 1 mol. de zircone, avec des vitesses respectives de 60 cc. et 40 cc. l'acide acétique éthérifié a été de 40 et de 50 0/0, tandis que l'emploi de 2 molécules de zircone a donné une transformation de 55 0/0 et 71 0/0, pour les mêmes vitesses de passage. En second lieu, la quantité d'acide éthérifié est d'autant plus grande que le contact des vapeurs d'acide et d'alcool avec le catalyseur est maintenu plus longtemps. On voit en effet qu'au fur et à mesure où la vitesse diminue, la quantité d'acide transformé augmente fortement;

4° Nous avons opposé ensuite sur cette même quantité de catalyseur (244 gr.), à la même température de 280-290°, des mélanges faits avec 1 mol. d'acide acétique et 2, 3, 4 mol. d'alcool absolu. On obtient ainsi :

Mélange.	Vitesse.	Acide transformé.
1 mol. acide.....	70cc	75 %
2 mol. alcool.....	60	80
1 mol. acide.....	70	85
	50	90
3 mol alcool.....	48	93
1 mol. acide.....	50	96
4 mol. alcool.....	30	99

Le dernier résultat montre que l'on a atteint sensiblement l'éthérification complète de l'acide acétique. Avec la masse de catalyseur que nous avons employée, il suffit par conséquent de 4 molécules d'alcool pour obtenir instantanément la transformation de l'acide en éther acétique, avec une vitesse de passage de 30 cc. du mélange acide-alcool dans une heure.

Acétate de propyle. — Pour étudier la préparation de l'acétate de propyle, nous avons mélangé à une molécule d'acide acétique cristallisable, 1, 2 et 3 mol. de propanol. Chaque mélange a été séparément dirigé sur la même masse de zircone (244 gr.), répar-

tie sur une longueur d'un mètre. C'est d'ailleurs ce même tube qui a été employé pour toutes les expériences qui vont suivre. Nous avons ainsi obtenu avec :

	Vitesse.	Acide transformé.
1 mol. d'alcool	62cc	54 %
	54	58
2 —	60	83
3 —	130	41
	50	91

Acétate d'isobutyle. — Des expériences semblables effectuées avec des mélanges d'acide acétique et d'alcool isobutylique ont fourni pour 1 mol. d'acide opposée à :

	Vitesse.	Acide transformé.
1 mol. d'alcool	80cc	42 %
	53	57
2 —	46	88

Acétate d'isoamyle. — Enfin, l'alcool isoamylique éthérifie également bien l'acide acétique au contact de zircone. On trouve les résultats suivants en traitant 1 molécule d'acide par :

	Vitesse.	Acide transformé.
1 mol. d'alcool	90cc	40 %
	44	61
2 —	116	53
	44	81

La formation des différents éthers acétiques que nous venons d'étudier montre que non seulement la quantité d'acide éthérifié varie avec la vitesse de passage du mélange sur le catalyseur, mais que pour des vitesses identiques, la proportion d'éther obtenu est à peu près la même. Les différences obtenues tiennent sans nul doute aux légères variations de températures subies par le catalyseur pendant la réaction.

Propionate d'éthyle. — L'éthérification de l'acide propionique par l'alcool ordinaire se fait aisément au contact de la zircone, dans des conditions identiques à celle de l'acide acétique. Des quantités équimoléculaires d'alcool absolu et d'acide propionique ont fourni à 270-280°, 64 0/0 d'acide éthérifié pour une vitesse de passage de 45 cc. de liquide à l'heure et un mélange fait avec 1 mol. d'acide et 2 mol. d'alcool a donné 66 0/0 d'éther pour une vitesse de 68 cc. et 80 0/0 lorsque la vitesse n'a été que de 54 cc.

Butyrate d'éthyle. — L'action de l'acide butyrique sur l'alcool ordinaire a été étudiée à une température de 240-250°, notable-

ment plus basse que la température qui fournit les meilleurs résultats. En opposant à 1 mol. d'acide :

	Vitesse.	Acide transformé.
1 mol. d'alcool.....	48cc	45 %
	70	35
2 —	50	70
	20	86
3 —	56	85

Butyrate de propyle. — La formation de cet éther a été étudiée à 230-240°. Pour une molécule d'acide, mélangée successivement à 1, 2, 3 mol. d'alcool on obtient les résultats suivants :

	Vitesse.	Acide transformé.
1 mol. d'alcool.....	40cc	50 %
	68	38
2 —	46	70
3 —	48	80
	30	92

Butyrate d'isobutyle. — Pour la préparation de cet éther nous avons élevé la température du catalyseur jusqu'à 270-280°. Avec des quantités équimoléculaires d'acide butyrique et d'alcool isobutylique, la proportion d'éther formée a été de 60 0/0, pour une vitesse de passage du mélange liquide de 48 cc.

Butyrate d'isoamyle. — Dans les mêmes conditions de température que pour le précédent, l'acide butyrique opposé à l'alcool isoamylique, molécule à molécule, a donné 53 0/0 et 63 0/0 d'acide transformé pour des vitesses respectives de 62 cc. et 40 cc. et lorsque la quantité d'alcool a été doublée, la proportion d'éther formé a été portée à 80 0/0 lorsque la vitesse a atteint 38 cc. à l'heure.

Isobutyrate d'éthyle. — L'acide isobutyrique mélangé à l'alcool ordinaire, a subi l'éthérification sur la zircone à la température de 260-270°, température un peu inférieure à la température optima. Les résultats n'en sont pas moins importants. On obtient en opposant à 1 molécule d'acide :

	Vitesse.	Acide transformé.
1 mol. d'alcool.....	34cc	67 %
2 —	40	74
3 —	48	82
4 —	30	94

Isobutyrate de propyle. — Le propanol mélangé à l'acide isobutyrique, molécule à molécule, a éthérifié 50 0/0 d'acide pour une vitesse de passage de liquide de 40 cc.

Tous les résultats que nous venons de donner montrent que l'oxyde de zirconium se comporte comme un bon catalyseur pour la préparation des éthers-sels des acides aliphatiques lorsqu'on l'emploie en masse suffisante à une température de 270-290°. Même à température un peu plus basse, les résultats de l'éthérification sont encore importants. En outre, on a vu que la vitesse avec laquelle on fait passer les vapeurs du mélange acide-alcool, sur le catalyseur, modifie profondément la quantité d'éther formé. D'autres facteurs, tels que la masse et la surface du catalyseur exercent enfin une action très nette sur l'éthérification.

Dans toutes ces expériences, c'est le même catalyseur qui a été toujours employé, sans qu'il ait subi une diminution sensible de son activité.

N° 13. — Nouvelle méthode de préparation d'amines secondaires et essai d'alcoylation de ces bases, par M. Alphonse MAILHE.

(10.12.1920).

J'ai montré dans un travail antérieur (1) que l'on pouvait transformer les bases de Schiff, en amines secondaires, par hydrogénation de leurs vapeurs en présence du nickel chauffé à une température supérieure à 220°. Pour un certain nombre de bases, à point d'ébullition très élevé, cette réaction est pénible à effectuer et le catalyseur est généralement mouillé par les liquides condensés dans le tube, de telle sorte qu'à la fin de l'hydrogénation, il faut élever fortement la température pour enlever les produits formés. Cette transformation est toujours accompagnée de la destruction partielle de la base primitive, qui se coupe à l'endroit de la double liaison avec formation d'une amine et d'un hydrocarbure :

$$RCH=NR' + 2H^2 = RCH^3 + R'NH^2$$

Afin d'éviter ces deux inconvénients (hydrogénation à haute température et scission de la molécule), j'ai essayé d'effectuer la fixation de l'hydrogène sur les bases de Schiff, à l'état liquide, en les mélangeant avec une petite quantité de nickel divisé, et en dirigeant dans le liquide chauffé à 170°, un courant d'hydrogène.

Grâce à une agitation violente, le métal catalyseur était maintenu constamment en suspension dans le liquide. Dans ces conditions, l'hydrogénation a lieu d'une manière très aisée et régulière.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. 25, p. 321.

La base primitive se change en amine secondaire sans que l'on puisse observer une scission de la molécule.

1° La *benzylidène-aniline* $C^6H^5CH=NC^6H^5$, se transforme totalement, après 3/4 d'heure d'hydrogénation, dans la *benzylphénylamine*, $C^6H^5CH^2NHC^6H^5$, qui se dépose en cristaux fondant à 36°.

2° Lorsqu'on soumet la *benzylidène-orthotoluidine* $C^6H^5CH=N.C^6H^4CH^3$, qui bout à 305°, à l'action du nickel et de l'hydrogène à une température de 180°, elle fournit après une demi-heure de contact, un liquide qui cristallise immédiatement par simple refroidissement, en aiguilles fondant à 55°. C'est la *benzylorthotolylamine*, $C^6H^5CH^2NHC^6H^4CH^3$. Cette réaction a été totale. Toute l'imine liquide primitive s'est changée en composé cristallisé.

3° La *benzylidène-paratoluidine*, fond à 53°. Après hydrogénation, par agitation avec du nickel, à une température de 160°, elle se change au bout d'une heure en un composé liquide, bouillant à 310-312°. C'est la *benzyl-paratolylamine*, $C^6H^5CH^2NHC^6H^4CH^3$ dont la phényl-urée, obtenue par action de l'isocyanate de phényle, fond à 125-127°.

Dans ce cas, comme dans le précédent, il y a un changement net dans la nature physique du produit primitif. De l'état solide, il passe, après hydrogénation, à l'état liquide.

Cette transformation permet de suivre aisément la marche de l'opération.

4° La *benzylidène-métatoluidine*, bout à 315°. Lorsqu'on l'agite avec du nickel et qu'on chauffe le mélange à 160-170°, le passage de l'hydrogène dans le liquide, transforme la base primitive en amine secondaire, la *benzyl-métatolylamine*, qui est un liquide bouillant à 312°. Elle fournit avec l'isocyanate de phényle, une urée cristallisée fondant à 159° ;

5° La *benzylidène-anisidine para* $C^6H^5CH=N.C^6H^4OCH^3$, qui fond à 72°, s'hydrogène également très facilement en milieu liquide, au contact du nickel divisé, en donnant l'amine secondaire, la *benzylméthyloxyphénylamine*, $C^6H^5CH^2NHC^6H^4OCH^3$, cristallisant en aiguilles fondant à 64-65°.

Toutes ces hydrogénations s'effectuent d'une manière normale, avec un rendement sensiblement total. Grâce à la température peu élevée de la réaction, il ne se produit pas de scission à l'endroit de la double liaison. Je n'ai jamais rencontré d'amine phénolique dans les produits d'hydrogénation.

Lorsque la base a été complètement transformée en amine secondaire, on filtre le produit obtenu pour le séparer du nickel.

On le lave à plusieurs reprises avec de l'alcool et il peut alors servir de nouveau pour effectuer une nouvelle hydrogénation.

Ayant préparé une quantité importante de ces amines secondaires, j'ai essayé de les alcoyler, afin de les transformer en amines tertiaires, en appliquant la méthode catalytique que j'avais fait connaître avec M. de Godon pour la méthylation de l'aniline, des toluidines, méthylaniline, etc. (1).

Les nouvelles bases ne ressemblent pas au point de vue chimique, aux amines phénoliques, et on pouvait craindre que la méthylation ou l'éthylation, en présence d'un catalyseur déshydratant n'aurait pas lieu de la même manière qu'avec l'aniline ou les toluidines :

1° En dirigeant un mélange de vapeurs de *benzylphénylamine*, $C^6H^5CH^2NHC^6H^5$ et de méthanol en excès, sur de l'alumine chauffée à 380-400°, on recueille un produit qui est formé par deux couches : l'inférieure, incolore, constituée par de l'alcool non transformé, de l'eau, de l oxyde de méthyle dissous et par une quantité importante d'aldéhyde formique; la couche supérieure, légèrement jaune, soumise à la rectification, laisse passer d'abord un peu d'alcool qu'elle a dissous, puis un produit complètement insoluble dans l'eau, distillant jusqu'à 125°, à odeur benzénique. Il se nitre très facilement par le mélange sulfonitrique et le produit recristallisé dans l'alcool fournit des aiguilles fondant à 70°, fusant par surchauffe ; c'est le *dinitrotoluène*.

Enfin, entre 189-196°, on recueille une fraction très importante du liquide catalysé, et il reste au-dessus une faible quantité de produit condensé. La portion 189-196°, est soluble entièrement dans l'acide chlorhydrique dilué. Elle ne contient pas d'aniline.

Traitée par l'anhydride acétique, elle donne un échauffement notable : 1 cc., additionné de 2 volumes d'anhydride acétique a fait monter instantanément le thermomètre de 14 à 29°.

Enfin, le liquide fournit à froid un chlorhydrate de dérivé nitrosé en belles aiguilles rouges dont la décomposition par la soude, conduit au composé nitrosé, en cristaux verts fondant à 85°. C'est la *nitrosodiméthylaniline*. Il s'est donc formé par méthylation de la base primitive, de la *diméthylaniline*, et de la *monométhylaniline* dont la présence a été indiquée par l'échauffement avec l'anhydride acétique.

L'alcoylation de la benzylphénylamine, au contact de l'alumine, à 380-400°, a eu pour effet de couper la molécule en deux tronçons,

(1) *C. R.*, 1918, t. **166**, p. 467 et 561.

$C^6H^5CH^2$ et C^6H^5NH. Il est vraisemblable, qu'au contact de l'hydrogène naissant provenant de la décomposition de l'alcool méthylique :

$$CH^3OH = H^2 + HCOH$$

ces deux résidus se sont complétés pour donner du toluène et de l'aniline. Celle-ci, au contact du méthanol en excès, a fourni de la mono et de la diméthylaniline :

$$C^6H^5NH^2 + CH^3OH = H^2O + C^6H^5NHCH^3$$

$$C^6H^5NH^2 + 2CH^3OH = 2H^2O + C^6H^5N(CH^3)^2$$

2° La *benzylorthotolylamine*, soumise dans les mêmes conditions que l'amine précédente, à la méthylation en présence d'alumine à 380-400°, a fourni une réaction de même nature.

Elle s'est scindée en deux portions : l'une formée de toluène et la seconde, bouillant entre 185° et 205°, était constituée par un mélange de monométhyltoluidine et de diméthyltoluidine ortho. La portion du liquide inférieur, formé par un mélange d'eau-alcool, présentait une réaction fortement aldéhydique ;

3° Le mélange de *benzylparatolylamine* et d'alcool ordinaire en excès (1 volume pour 3 volumes d'alcool), passant en vapeurs sur l'alumine à 380-400°, donne un produit qui se sépare immédiatement en deux couches. La plus dense, est un mélange d'eau-alcool, à caractère fortement aldéhydique. Elle rougit le réactif de Caro d'une manière intense et donne une combinaison cristallisée avec le bisulfite de soude. La couche la moins dense, fournit après séparation de *toluène*, un produit qui distille entre 205° et 215°, constitué par un mélange de paratoluidine monoéthylée et diéthylée :

$$C^6H^4\begin{cases}NHC^2H^5\\CH^3\end{cases} \quad \text{et} \quad C^6H^4\begin{cases}N(C^2H^5)^2\\CH^3\end{cases}$$

4° La *benzylmétatolylamine*, mélangée à deux fois et demi son volume d'alcool éthylique, se comporte comme ses isomères ortho et para, lorsqu'on la dirige sur l'alumine chauffée vers 400°. Elle fournit du toluène et un mélange de métatoluidines mono et diéthylées. En outre, la portion aqueuse du produit recueilli a la réaction aldéhydique très prononcé.

On voit que l'essai d'alcoylation catalytique des amines secondaires mixtes $C^6H^5CH^2NHAr$, ne conduit pas à des amines tertiaires. Toutes ces bases se dédoublent au contact du catalyseur déshydratant, d'une manière identique, en toluène et amine phénolique, et l'hydrogène nécessaire pour saturer les résidus du dédou

blement, paraît être apporté par la réaction de dédoublement de l'alcool en aldéhyde :

$$C^6H^5CH^2NHAr + H^2 = C^6H^5CH^3 + Ar.NH^2$$

$$CH^3CH^2OH = H^2 + CH^3COH$$

Au fur et à mesure que l'amine arylique prend naissance, elle s'alcoyle au contact de l'alcool en présence, en fournissant un mélange de bases mono et dialcoylée, et cette transformation de l'amine primaire est totale :

$$Ar.NH^2 + ROH = H^2O + Ar.NHR$$

$$Ar.NH^2 + 2ROH = 2H^2O + Ar.N.R^2$$

On a là une application intéressante de la méthode de préparation des bases alcoylées phénoliques, dont j'ai publié, avec M. de Godon, les premiers résultats pour l'aniline et les toluidines.

N° 14. — Analyse et étude de divers combustibles spéciaux d'origine française; par M. Léo VIGNON.

(6.12.1920)

Certains combustibles minéraux présentent des particularités qui ne permettent pas de les classer nettement parmi les houilles ou les lignites.

Voici la liste des combustibles rentrant dans cette catégorie, que j'ai analysés et étudiés :

I. — Charbonnages des Bouches-du-Rhône (gros).
II. — Charbonnages des Bouches-du-Rhône (menu).
III. — Charbonnages de Célas (Gard).
IV. — Charbon bitumineux gros de Manosque (Basses-Alpes).
V. — Charbon maigre de Manosque (Basses-Alpes).
VI. — Charbon de Gemmelaincourt-Giraucourt (Vosges).
VII. — Mines de Valdonne (gros) (Bouches-du-Rhône).
VIII. — Mines de Valdonne (menu) (Bouches-du-Rhône).
IX. — Mines de Méthaines.
X. — Mines de Sigonce (Hautes-Alpes).
XI. — Mines de Gouhenans (Haute-Saône).
XII. — Mines de Trets (Bouches-du-Rhône).

J'ai procédé à l'examen qualitatif, à l'analyse, et à la détermination des résultats de la distillation, pour chacun de ces échantillons.

I. — Examen qualitatif.

Les réactions permettant de différencier les houilles et les lignites sont :

1° La réaction acide ou neutre des vapeurs dégagées à la pyrogénation;

2° L'action d'une solution aqueuse de potasse caustique à l'ébullition.

On a obtenu pour les échantillons examinés, les résultats suivants :

Réaction des vapeurs dégagées par le chauffage.

(Houille — type de comparaison.)

Premières vapeurs très légèrement acides, l'eau hygroscopique se dégage neutre, les vapeurs deviennent alcalines quand la houille est portée au rouge.

Échantillons :

1. Premières vapeurs acides, eau acide, vapeurs deviennent alcalines.
2. — acides, eau acide, —
3. — acides, eau acide, —
4. — à peine acides, eau neutre, —
5. — acides, eau acide, —
6. — acides, eau presque neutre, —
7. — acides, eau acide, —
8. — acides, eau acide, —
9. — acides, eau acide, —
10. — acides, eau acide, —
11. — acides, eau très peu acide, —
12. — acides, eau très peu acide, —

	Solution obtenue.	Action des acides sur la solution alcaline.
Houille type.....	A peine teintée.	Quelques flocons noirs.
Échantillon 1	Brune.	Flocons noirs.
— 2	Brun foncé.	—
— 3	Noire.	Flocons noirs très abondants.
— 4	Brun clair.	Peu de flocons.
— 5	Brun foncé.	Flocons bruns.
— 6	Brun clair.	—
— 7	Noir brun.	Flocons noirs.
— 8	Noire.	—
— 9	—	—
— 10	—	—
— 11	Brun clair.	Peu de flocons.
— 12	Noire.	Flocons noirs.

Action d'une solution aqueuse de potasse caustique (10 0/0).

On a fait bouillir pendant cinq minutes, 5 gr. de houille avec 15 cc. de potasse à 10 0/0; il y a concentration jusqu'à 5 cc. qui ont été additionnés de 10 cc. eau et filtrés (voir le tableau ci-dessus).

II. — Analyse.

Les tableaux suivants donnent les résultats obtenus :

Tableau I.

Combustibles.	Aspect du combustible.	Aspect du résidu de l'essai du creuset.	Aspect des cendres.
1.....	Noir brillant.	Un peu aggloméré.	Blanc.
2.....	—	Pulvérulent.	Rose clair.
3.....	Aspect de brai.	—	Gris rosé.
4.....	Terre jaunâtre.	Coke aggloméré.	Rose sale.
5.....	—	—	Lilas.
6.....	Noir brillant.	—	Gris marron.
7.....	Noir brillant cassant.	Pulvérulent.	Blanc rosé.
8.....	Terreux.	—	Rose clair.
9.....	Bitumineux.	—	Blanc jaune.
10.....	Bitumineux terreux.	—	Violet.
11.....	Noir brillant très cassant.	Coke aggloméré.	Gris.
12.....	Très noir, très brillant.	—	Lilas.

On a dosé ensuite dans chaque échantillon : l'humidité (H) les cendres (M), le rendement en non volatil (R), le carbone fixe C=R-M, les matières volatiles sèches $100-(R+H)=V$, les matières volatiles rapportées au charbon pur (eau et cendres déduites) $\frac{V+100}{C+V}=V'$.

Azote et soufre (rapportés au combustible eau et cendres déduites Az, S).

Voici les nombres trouvés (voir le tableau ci-contre).

La plupart de ces combustibles présentent les particularités suivantes :

1° Teneurs en cendres assez élevées (maximum 43,59 0/0);

2° Coke en général pulvérulent, mais parfois aggloméré;

3° Proportion élevée de soufre (2,67 à 6,27 0/0).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Eau (H)	12.35	9.48	22.72	2.39	10.81	17.18	11.21	9.15	26.12	18.00	15.75	10.70
Cendres (M)	5.67	11.10	10.79	43.59	14.25	18.57	6.15	20.30	10.97	19.55	22.01	5 42
Non volatil (R)	45.75	49.50	39.15	65.25	43.20	57.00	46.15	43.49	28.85	39.35	49.55	45.65
Carbone fixe (C)	40.08	38.40	25.36	21.66	28.95	38.43	40.00	23.19	17.88	19.80	27.54	40.23
Matières volatiles sèches (V)	41.90	41 02	38.13	32.36	45.99	25.82	42.64	47.36	45.03	42.65	34.70	43.65
Matières volatiles (V')	51.11	51.65	57.34	59.60	61.37	40.18	51.59	67.12	71.57	68.29	55.75	52.04
Azote (N)	1.54	1.54	1.14	1.17	1.25	1.14	1.61	1.47	0.88	1.73	1.12	1.48
Soufre (S)	3.40	3.40	6.10	9.80	6.60	6.60	4.40	4.80	6.60	10.00	8.80	5.30

Le combustible brut de Sigonce contient 6,27 0/0 de soufre total. Ce soufre se répartit de la manière suivante :

Carbonisation au creuset.	Soufre partant à la carbonisation	2.46
	— restant dans le coke	3.73
Carbonisation au moufle.	Soufre brûlant	5.22
	— restant dans les cendres.....	1.05

En incorporant à ce combustible une certaine proportion de chaux, quantité théorique pour $S + Ca(OH)^2$, on obtient par calcination au moufle :

Soufre brûlant.....	0.99
— restant dans les cendres.....	5.28

III. — Distillation.

On a opéré sur un kilogramme de chaque échantillon et comme termes de comparaison, sur du bois et de la houille. Voici les résultats obtenus :

Étude des produits de la distillation des combustibles (pour un kilogramme de matière).

On a déterminé :

1° La température à laquelle commence la distillation t ;

2° La température moyenne à laquelle on a effectué la distillation t' ;

3° La durée du chauffage θ ;

4° Les poids en grammes du coke obtenu P (coke) des matières volatiles totales P (mat. vol.), de l'eau condensée P (eau), du goudron P (goudron) de l'ammoniaque P (NH^3) de l'hydrogène sulfuré P (H^2S) ;

5° Le volume des gaz obtenus V des gaz (en centimètres cubes). Voir le tableau ci-contre.

Observations.

Distillation sèche des combustibles. — On a choisi la température de 600°, qui correspond à un dégagement gazeux abondant.

Durée du chauffage. — Au bout de 4 heures le dégagement gazeux se ralentit beauconp. En chauffant au-dessus de 600°, un nouveau dégagement gazeux se produit, dans lequel prédominent l'hydrogène et l'oxyde de carbone.

TABLEAU I. — *Résultats de la distillation.*

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
t	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°
t'	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
θ	4 h.	4 h.	4 h.	4 h.	4 h.	4 h.	4 h.	4 h.	4 h.	4 h.	4 h.	4 h.
P. coke	562.5	620	414	760	590	530	501	510	460	448	600	656
P. matières volatiles	437.5	380	586	240	410	370	499	490	540	552	400	344
P. eau	140	109	240	53	134	170	150	120	290	215	165	133
P. goudron	150	121	61	63	90	94	205	163	52.5	60	68	55
P. NH^3	1.46	0.62	0.52	0.60	1.23	1.03	1.55	1.55	0.83	0.95	0.83	1.22
P. H^2S	25	26	40	47	45	42.2	23	30.5	31	52.5	53.6	37.2
Vol. gazeux	139	142	167	55.7	126	86	124	157	122	181	116	162

TABLEAU II. — *Composition des gaz obtenus.*

CO^2	21.2	23 0	22.7	10.2	30.0	21.3	17.2	16.8	20.5	22.2	20.9	21.5
O^2	3.2	3.5	3.7	3.2	3.3	3.5	2.0	2.5	2.8	3.0	2.8	3.0
CO	17.3	15.2	14.0	10.2	15.9	13.7	12.6	14.0	16.8	12.5	17.3	14.2
H^2	22.5	21.5	20.6	20.4	20.3	17.9	14.5	15.5	13.6	20.2	22.5	15.5
Carbures en CH^4	31.6	32.8	35.7	52.7	26.0	40.3	50.5	47.6	42.5	36.8	32.1	41.6
N	4.2	5.0	3.2	3.5	4.5	3.3	3.2	3.6	3.8	4.2	3.6	4.2

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Il est retenu par lavage des gaz, au moyen d'une dissolution aqueuse d'acétate de zinc. Le sulfure de zinc formé est dosé volumétriquement par l'iode et l'hyposulfite de soude.

Dosage de l'ammoniaque. — Il est effectué dans l'eau condensée et par le lavage du gaz au moyen d'acide sulfurique titré.

Comme terme de comparaieon, on a opéré sur du bois et de la houille :

TABLEAU III.

	Bois.	Houille.
t	200°	300°
t'	600	600
θ	4 heures	4 heures
P. coke	253gr	779gr
P. matières volatiles	747	221
P. eau	348	45
P. goudron	259	33
P. NH^3	0	0,82
P. H^2S	12	3,5
Volume gazeux	124	193
CO^2	26,5	8,5
O^2	3,1	2,2
CO	23,3	8,7
H^2	—	27,6
Carbures comptés en CH^4	—	50,5
N	—	2,5

CONCLUSIONS.

Les différents échantillons de combustibles étudiés fournissent à la distillation, des résultats (cendres déduites) qui sont compris entre ceux du bois et ceux de la houille. Ils sont caractérisés par la présence d'une proportion relativement considérable d'hydrogène sulfuré.

(Lyon, le 2 décembre 1920.)

ERRATUM

La 1re ligne de la page 56 doit être reportée en haut de la page 55.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 JANVIER 1921.

Présidence de MM. G. BERTRAND et G. ANDRÉ, *présidents.*

Le procès-verbal de l'Assemblée générale du 14 janvier est mis aux voix et adopté.

M. G. BERTRAND a représenté la Société chimique aux obsèques de M. Ph. de Clermont, qui ont eu lieu le 15 janvier à Bellevue, et auxquelles plusieurs membres de la Société se sont fait un devoir d'assister.

Il a prononcé à cette cérémonie les paroles suivantes :

Messieurs,

La Société chimique de France s'est réunie hier soir en Assemblée générale. Après avoir procédé au renouvellement annuel de son Bureau, elle allait, sur la proposition de son Conseil, élire comme membre d'honneur M. Ph. de Clermont. La fatalité a voulu que nous apprenions, au même moment, le décès de ce sympathique et vénéré collègue.

M. Ph. de Clermont s'était fait connaître dans la science il y a plus de soixante ans. Il s'était occupé avec succès de chimie organique et de chimie minérale ; il avait publié, notamment, des travaux sur le glycol octylique, qu'il avait découvert, sur l'acide pyruvique, les sulfo-urées, l'iodacétone, les sulfures de manganèse et de nickel, etc. Déjà, en 1870, l'Académie des Sciences l'avait distingué en lui accordant une partie du prix Jecker. La Société chimique l'avait élu président en 1886.

En le présentant hier aux suffrages de l'Assemblée générale, le Conseil de la Société chimique ne tenait pas seulement à honorer le savant modeste et désintéressé, il tenait plus encore à témoigner sa reconnaissance à celui qui avait été un des fondateurs de la

Société chimique, à celui qui avait suivi avec amour son développement, à celui qui, enfin, malgré les années, continuait à porter aux séances un si vif intérêt.

L'élection de Ph. de Clermont comme membre d'honneur était certaine. Elle eût été pour lui, au seuil de son 90e anniversaire, une grande joie que ses amis s'apprêtaient à partager. Mais les hommes ne sont pas maîtres du destin. Aujourd'hui, Ph. de Clermont repose en paix, après une belle vie. Au nom de la Société chimique de France, au nom de tous ses amis et au mien, je le salue respectueusement dans sa tombe et j'apporte à sa famille, l'expression de nos regrets et de nos vives condoléances.

M. G. Bertrand prend ensuite la parole en ces termes :

Il y a un an, mes chers Collègues, que M. Camille Poulenc m'a transmis le fauteuil de Président qu'il avait si bien occupé, c'est-à-dire que, la Société chimique ayant repris complètement ses habitudes d'avant-guerre, je suis arrivé au terme du mandat que vous m'avez fait le grand honneur de me confier.

Je me suis efforcé de remplir ce mandat aussi bien qu'il m'a été possible; je l'ai rempli d'ailleurs avec une agréable facilité, grâce au concours bienveillant et dévoué de notre Secrétaire général, de notre Rédacteur en chef, des Membres des diverses Commissions, de notre Trésorier et, enfin, de notre Agent. J'adresse à tous ces collaborateurs mes plus sincères remerciements.

J'avais sollicité, au début de ma présidence, les efforts de chacun d'entre nous en vue de l'amélioration matérielle et scientifique de la Société. Cet appel a éveillé un heureux écho.

Malgré les craintes que l'on pouvait avoir, l'augmentation du prix de la cotisation n'a pas provoqué de défection importante ; et le petit nombre de ceux qui ne sont pas restés fidèles a été compensé, dans le cours de l'année, par l'inscription des nouveaux membres.

En outre, une somme de plus de 50.000 fr. a été mise à notre disposition, principalement pour favoriser la publication des extraits. Cette somme provient d'une subvention votée par les pouvoirs publics, à la demande de M. Barrès dont l'opinion, en ce qui concerne les besoins de la science française, avait été éclairée par l'un de nos vice-présidents, M. Moureu. En votre nom à tous, j'adresse aux pouvoirs publics, à M. Barrès et à notre dévoué collègue, l'expression de notre vive reconnaissance.

Le nombre des mémoires parus dans le *Bulletin* a été, durant

l'année 1920, d'un tiers supérieur à celui de l'année précédente. Le nombre des travaux analysés a crû dans une mesure aussi importante. Enfin, l'assiduité aux séances, l'intérêt des communications ont été sans cesse en augmentant.

Nous pouvons nous féliciter, mes chers Collègues, de cette renaissance, déjà bien assurée, mais nous devons surtout poursuivre nos efforts pour l'amener chaque jour à un plus complet épanouissement. Travaillons donc beaucoup, travaillons bien, publions des mémoires clairs et précis, et nous attirerons facilement ceux qui s'intéressent à la Chimie et à ses applications. Il faut, et je suis persuadé que nous atteindrons ce résultat si nous le voulons, que la Société chimique de France devienne la Société chimique la plus importante du monde.

Je cède maintenant la place et j'adresse en même temps mes félicitations à mon sympathique successeur. M. André est un des membres les plus anciens et les plus assidus aux séances du Conseil. Il connaît très bien les rouages et les intérêts de la Société chimique. Nous sommes sûrs enfin de son dévouement. Je lui souhaite, pour lui et pour la Société, une heureuse présidence.

En prenant la présidence, M. G. André s'exprime comme suit :

Mes chers collègues, je vous remercie bien cordialement de l'honneur que vous m'avez fait en m'appelant à la présidence de la Société chimique. C'est à l'abstention, infiniment regrettable pour nous tous, de M. Moureu que je dois cet honneur : je lui en suis très reconnaissant.

La tâche qui m'incombe est lourde ; mais je sais que je puis d'avance compter sur votre concours lorsqu'il s'agira de défendre les intérêts de la Chimie française. Je n'aurai d'ailleurs qu'à suivre en cela les exemples que m'ont légués mes prédécesseurs.

Je ne sais comment remercier mon excellent ami G. Bertrand des paroles trop élogieuses qu'il a prononcées à mon égard, il y a quelques instants : puisse-t-il ne pas les regretter trop tôt.

Il y a, cette année, quarante ans que j'ai l'honneur de faire partie de la Société : j'ai, envers elle, une grosse dette de reconnaissance à acquitter lorsque je songe aux amitiés que j'y ai contractées, aux conseils que j'y ai reçus, aux exemples de travail dont j'ai été le témoin.

Pour maintenir la Société chimique à la hauteur de la science, il nous faut réaliser en commun deux choses.

Je vous recommande d'abord d'être assidus à nos séances et de vous efforcer de recruter de nouveaux membres.

Il faut, de plus, que ces séances soient bien remplies et qu'elles comportent un grand nombre de communications; une Société scientifique, comme la nôtre, ne peut vivre que par ses travaux originaux.

D'autre part, la rédaction du *Bulletin* est décidée à faire les plus gros efforts pour augmenter le nombre des extraits des travaux étrangers. Nous voulons que le travailleur trouve, dans cette partie du *Bulletin*, tous les renseignements dont il a besoin, non seulement en ce qui concerne la chimie pure, mais aussi en ce qui concerne la chimie appliquée; la chimie biologique en particulier. .

Notre programme est vaste, mais j'ai le ferme espoir qu'il n'est pas au-dessus de nos forces. Mettons-nous dès maintenant au travail pour le réaliser.

J'ai le pénible devoir de vous faire part de la mort d'un de nos plus éminents collègues. Le professeur Émile Bourquelot, qui faisait partie de notre Société depuis 1908, est décédé le 26 janvier. Docteur ès sciences naturelles en 1885, agrégé à l'École de pharmacie en 1889, il était nommé, en 1897, professeur de pharmacie galénique en remplacement de Bourgoin. Membre de l'Académie de médecine en 1897, il succédait, en 1919, à Jungfleisch dans la section de chimie à l'Académie des sciences.

Toutes les recherches de Bourquelot ont été dirigées vers la connaissance des principes immédiats des végétaux.

Ses premiers travaux portent sur les ferments solubles hydratants (invertine, amylase, tréhalase); il aborde ensuite l'étude des ferments oxydants. Il propose l'emploi des ferments solubles comme réactifs, en particulier dans la recherche des principes immédiats des végétaux. Il faut citer la longue suite de ses travaux sur la chimie et la physiologie des sucres et ses recherches, très fécondes, sur les matières sucrées contenues dans un grand nombre de champignons. Ses travaux sur les glucosides ne sont pas moins remarquables ; la plupart d'entre eux ont été publiés en collaboration avec plusieurs de ses élèves.

Mais l'attention du monde savant a surtout été attirée par la série de recherches du plus haut intérêt que notre regretté collègue a consacrées à la synthèse biochimique des glucosides, des galactosides et des polysaccharides et surtout, par les travaux de pre-

mier ordre qu'il a poursuivis, jusqu'à la fin de sa vie, relatifs à la réversibilité des actions fermentaires et aux équilibres fermentaires.

Ce travailleur infatigable, qui s'était voué entièrement au culte de la science pure, est mort en pleine activité physique et intellectuelle : la maladie qui l'a terrassé n'a duré que six jours.

Nous garderons de lui le pieux souvenir d'un homme qui a grandement honoré la Chimie française.

Sont nommés membres résidants :

M. le Dr Michel Polonowsky, professeur agrégé de chimie médicale à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille, 40, rue de Fleurus, à Lille;

M. Louis de Saint-Rat, licencié ès sciences, interne à l'Hôpital Laënnec, 42, rue de Sèvres, à Paris;

M. Ch. Vischniac, ingénieur-chimiste, 9, rue Victor-Considérant, Paris, 14e;

M. Joseph Cathala, préparateur de chimie minérale au Collège de France, 15, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 15e;

M. Maurice Fréjacques, Dr ès sciences, 6, rue du Moulin-Vert, Paris, 14e;

Mlle Germaine Marchal, agrégée des sciences physiques et naturelles, préparateur de chimie au Collège de France, 6, rue Poussin, Paris, 16e;

M. L. G. Toraude, 23, Grande-Rue, à Asnières (Seine);

M. Guy-Pierre Gire, maître de Conférences à l'Institut catholique, 27, rue Mazarine, Paris, 6e;

Mlle Renée Couchet, Dr ès sciences de l'Université de Genève, assistante au Laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur, 28, rue Dutot, Paris, 15e.

Sont nommés membres non résidants :

M. Paul Mion, préparateur chargé de travaux pratiques à la Faculté des Sciences de Montpellier;

M. Pierre Brin, préparateur à la Faculté des Sciences de Montpellier;

M. Beraha, étudiant en sciences, à Montpellier;

M. Einar Biilmann, professeur de chimie, à l'Université, Oster voldvage, à Copenhague.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Albert Fournier, Dr en médecine, licencié ès sciences

26, boulevard de l'Hôpital, Paris, 13e, présenté par MM. JOANNIS et G. ANDRÉ;

Mlle Jeanne LÉVY, 21, rue des Martyrs, à Paris, présentée par MM. MOUREU et TIFFENEAU;

M. Raoul CERIGHELLI, ingénieur agronome, préparateur au Muséum d'Histoire naturelle, 11, rue Claude-Bernard, Paris, Ve, présenté par MM. MAQUENNE et ANDRÉ;

Mlle Hélène BILLON, licenciée ès sciences, 4, place Denfert-Rochereau, Paris, présentée par MM. HALLER et FOURNEAU.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. P. KARRER, professeur à l'Université de Zurich, présenté par MM. DARZENS et G. ANDRÉ;

M. Jan PITRA, directeur des Instituts d'État pour les recherches agronomiques, à Bratislava (Presbourg), Palissadovacerta, 34 (Slovaquie);

M. Otto KYAS, directeur de l'Institut pour les recherches agronomiques à Brno, Kvetna, 19 (Moravie);

M. Jos. A. ADAMIRA, chef du Laboratoire pour les analyses des matières fourragères, à Prague, Jama 8 (Bohême);

Présentés par MM. NÉMEC et FOURNEAU.

M. BIELICKI, professeur à l'École polytechnique de Varsovie, présenté par MM. TIFFENEAU et FOURNEAU;

M. KORCZINSKI, professeur de chimie à l'Université de Poznan, présenté par MM. HALLER et BLAISE.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Energétique générale, de F. Michaud (Gauthier-Villars et Cie, éditeurs).

Précis de Chimie industrielle, de Pierre Carré (J. B. Baillière, éditeur).

Les méthodes de la chimie organique, t. 4, de Th. Weyl, traduction de Cornubert (Dunod, éditeur).

Action de l'oxygène sur les moûts de raisins rouges, de A. Piédallu, Ph. Malvezin et L. Grandchamp.

Bibliography of the metals of the platinum group, de Jas. Lewis Howe et H. C. Holtz.

Sobre algunas propiedes aditivas de sales organicas, de Maria L. Lecca de Garcia.

Un pli cacheté a été déposé par la Société du Laboratoire-Usine à la date du 12 janvier 1921.

Deux plis cachetés sont déposés, à la date du 28 janvier 1921, l'un par M. Tiffeneau, l'autre par MM. Tiffeneau et Fourneau.

M. Lemarchand ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 238 déposé par lui le 7 août 1918, ce pli est ouvert en séance. Il contenait la note suivante :

Sur la métallurgie du zinc. Action de l'oxyde de carbone sur le zinc.

La métallurgie du zinc utilise comme réaction de principe celle représentée par l'équation :

$$ZnO + C = Zn + CO \quad (1)$$

(Métallurgies belge, silésienne, rhénane, et plus anciennement les métallurgies carinthienne et anglaise.)

La condensation des vapeurs de zinc sortant des appareils de réduction se fait dans un courant d'oxyde de carbone qui a toujours été considéré comme le milieu réducteur nécessaire pour éviter l'oxydation des vapeurs du métal pendant leur condensation.

J'ai signalé à M. Henri Le Chatelier, dans une note datée du 22 août 1917, l'erreur commise en admettant ce fait sans les restrictions qu'il comporte.

J'ai vérifié expérimentalement et observé que l'oxyde de carbone est un oxydant pour les vapeurs de zinc au-dessous d'une certaine température que je n'ai pas encore déterminée. A 450°, l'oxyde de carbone réagit vigoureusement sur le zinc :

$$Zn + CO = ZnO + C \quad (2)$$

La réaction (I) est donc réversible et peut s'écrire :

$$ZnO + C \rightleftarrows Zn + CO$$

Ces propriétés oxydantes de l'oxyde de carbone avaient déjà été constatées sur d'autres métaux (Mn, Cr, Na, Mg).

Gay-Lussac et Thénard ont vérifié la réaction de l'oxyde de carbone sur les métaux alcalins. Kessler en 1869, Wartha en 1871, Crétier en 1874, Uhl en 1890, ont constaté que l'oxyde de carbone est décomposé au rouge par le magnésium, enfin les travaux récents de M. Charpy, publiés en 1909, signalent l'oxydation du chrome et du manganèse à 1000° par l'oxyde de carbone.

L'action oxydante de l'oxyde de carbone sur les métaux cités ci-dessus semble, *à priori*, ne pas devoir être aussi importante que pour le zinc. Ce dernier métal qui s'échappe en vapeurs

mélangées intimement avec l'oxyde de carbone des appareils de réduction, offre une surface de contact infiniment plus grande que celle présentée par des métaux qui, à la température où l'oxyde de carbone peut agir sur eux pour les oxyder, sont solides ou liquides.

Les causes de formation de la poudre de zinc, qui se produit en quantité beaucoup plus abondante dans les procédés électrométallurgiques que dans les procédés métallurgiques belge et silésien, sont peut-être bien liées aux phénomènes d'oxydation que je viens d'indiquer. Je continue l'étude des phénomènes d'équilibre entre les vapeurs d'oxyde de carbone et de zinc pour éclaircir ces faits très importants pour les progrès ultérieurs de la métallurgie et surtout de l'électrométallurgie du zinc.

Les gaz rares des gaz naturels d'Alsace et de Lorraine.

Au cours des recherches systématiques sur les gaz naturels français entreprises sous les auspices de la Commission de l'hélium, MM. Ch. Moureu et Ad. Lepape ont eu l'occasion d'étudier neuf gaz naturels d'Alsace-Lorraine (5 gaz de pétrole de Péchelbronn, 1 gaz de potasse de Wittelsheim, 1 grisou de Sarre-et-Moselle et 2 gaz de sources thermales), dont ils indiquent la composition centésimale, en volumes (*C. R.*, t. **171**, p. 941; 1920).

Les résultats de ces recherches confirment en tous points les conclusions déduites antérieurement : 1° Les cinq gaz rares sont présents dans tous les mélanges gazeux naturels ; 2° Pour tous les gaz rares, sauf l'hélium, il existe, entre leurs proportions, un rapport sensiblement constant, quelle que soit l'origine et la nature du mélange gazeux naturel d'où ils proviennent. Pour expliquer la constance des rapports, les auteurs ont émis une hypothèse basée sur l'inertie chimique des éléments en question et leur égale distribution dans toutes les régions de la nébuleuse génératrice du système solaire. L'exception présentée par l'hélium dérive du fait que ce gaz est continuellement produit par les éléments radioactifs. Pour les gaz naturels examinés, le rapport hélium-argon semble croître avec la profondeur. Au point de vue de la production de l'hélium, le plus fort débit est donné par le gaz de la source thermale de Péchelbronn ($37^{cc},9$ d'hélium par an).

Sur les sels acides et polyacides des acides monobasiques.

M. Landrieu expose le résultat des recherches qu'il a entreprises sur les sels acides et polyacides des acides monobasiques.

Un travail antérieur de MM. Jungfleisch et Landrieu sur les sels acides et polyacides des acides bibasiques avait conduit à cette conclusion que rien dans leur constitution ne distinguait à l'état cristallisé les sels acides ordinaires des sels polyacides et que l'on devait attribuer aux uns une formule monomoléculaire et aux autres une formule polymoléculaire.

L'existence de sels acides et polyacides des acides monobasiques est une confirmation de cette conclusion.

On connaissait déjà les sels acides de l'acide acétique. Les recherches dont il est ici question ont porté sur les sels de l'acide benzoïque.

La formation de ces sels a été, comme précédemment, étudiée en utilisant la méthode employée déjà dans les recherches sur la formation des sels doubles : représentation graphique de la composition des eaux mères en équilibre avec leur précipité, dans un système ayant pour constituants : l'acide benzoïque, le benzoate neutre et l'eau.

L'étude n'a porté jusqu'ici que sur la formation des sels acides à la température ordinaire.

On arrive facilement par un moyen simple, qui sera ultérieurement exposé, à déterminer les points de transition où se coupent les différentes portions de courbe correspondant chacune à la précipitation d'une phase solide unique. On peut ainsi connaître tous les sels polyacides, acides et neutres, pouvant être obtenus par voie humide à l'état cristallisé et à la température ordinaire pour un acide et pour un métal donné.

C'est ainsi que l'on a trouvé que l'acide benzoïque donne avec le sodium, un tribenzoate monosodique ($C^6H^5COONa, 2C^6H^5COOH$) et pas de sel acide; avec la potasse et la lithine on obtient un sel acide ordinaire (dibenzoate monopotassique ou lithinique (C^6H^5COOK, C^6H^5COOH) et pas de tribenzoate.

Réactions réversibles de l'hydrogène sur les oxydes de fer.

M. G. Chaudron entretient la Société de ses travaux sur ce sujet.

Sur l'isomérie éthylénique des styrolènes α-bromés.

M. Dufraisse donne des renseignements complémentaires sur le nouveau cas d'isomérie stéréochimique qu'il a décrit récemment pour les styrolènes ω-bromés de formule $C^6H^5-CH=CHBr$. Les

deux isomères que prévoit la théorie ont été isolés : l'un fond à + 7°, l'autre à — 7°.

L'auteur souligne le fait, très rarement observé, que les deux isomères sont liquides à la température ordinaire, tout en présentant d'incontestables caractères de pureté.

La pureté a été contrôlée non seulement par la fixité des points d'ébullition, mais encore par l'étude de la fusion des produits purs et de leur mélange, et, enfin, par cristallisation fractionnée à basse température, en utilisant l'alcool méthylique comme solvant.

Les deux isomères ne présentent pas la même coloration : l'isomère fondant à +7° a une couleur jaune pâle qui s'accentue à la longue, l'isomère fondant à —7° est et reste incolore.

Leurs odeurs diffèrent également : le premier répand un parfum qui rappelle la jacinthe, le second dégage une odeur empyreumatique. Cette observation présente un intérêt théorique et pratique évident : de nombreux parfums naturels ou synthétiques contiennent des composés éthyléniques qui peuvent ainsi exister sous deux formes stéréoisomériques différemment parfumées.

Ces deux isomères sont susceptibles de se transformer réciproquement l'un dans l'autre, jusqu'à un état d'équilibre. Les expériences qui établissent ce point sont particulièrement nettes : il suffit d'exposer les deux substances, pendant 1 heure seulement, à la lumière solaire pour obtenir dans les deux cas le mélange d'équilibre. On peut même suivre, en quelque sorte pas à pas, les progrès de la transformation en déterminant fréquemment les points de fusion.

L'auteur se propose de faire une étude quantitative de la réaction dès que les conditions atmosphériques le lui permettront.

Il a pu dégager, dès maintenant, quelques conclusions nettes de ses expériences :

1° L'isomère fondant le plus haut est le plus stable puisqu'il prédomine de beaucoup dans le mélange d'équilibre ;

2° Les circonstances qui accompagnent l'établissement de l'état d'équilibre ne paraissent pas s'accorder avec les conceptions généralement admises en ce qui concerne la loi d'action de masse ;

3° L'isomère labile est stable à l'obscurité, et chose curieuse, plus stable même que l'isomère stable ;

4° La préparation et la purification des isomères éthyléniques doivent être entourées de précautions extrêmes si l'on veut éviter

les influences isomérisantes. Dans le cas présent les manipulations qui ont conduit à l'obtention des styrolènes ω-bromés ont été effectuées à l'obscurité presque complète.

Sur deux homologues du sulfure d'éthylène : le thiopropane et le thiobutane-1.2.

MM. Delépine et Jaffeux ont cherché à préparer des homologues vrais du sulfure d'éthylène. En employant les réactions déjà utilisées pour ce dernier, c'est-à-dire la décomposition des sulfocyanates ou des halogénosulfocyanates de propylène et de butylène par le sulfure de sodium, ils ont pu préparer le thiopropane-1.2 et le thiobutane-1.2.

Ils décrivent les opérations, ainsi que les propriétés de ces corps.

SÉANCE DU VENDREDI 11 FÉVRIER 1921.

Présidence de M. G. André, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Albert Fournier, Dr en médecine, licencié ès sciences, 26, boulevard de l'Hôpital, Paris, 13e.

Mlle Jeanne Lévy, 21, rue des Martyrs, à Paris.

M. Raoul Cerighelli, ingénieur agronome, préparateur au Muséum d'Histoire naturelle, 11, rue Claude-Bernard, Paris, 5e.

Mlle Hélène Billon, licenciée ès sciences, 4, place Denfert-Rochereau, Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. P. Karrer, professeur à l'Université de Zurich.

M. Jan Pitra, directeur des Instituts d'État pour les recherches agronomiques, à Bratislava (Presbourg), Palissadovacerta, 34, (Slovaquie).

M. Otto Kyas, directeur de l'Institut pour les recherches agronomiques à Brno, Kvetna, 19, (Moravie).

M. Jos. A. Adamira, chef du Laboratoire pour les analyses des matières fourragères, à Prague, Jama, 8, (Bohême).

M. Bielicki, professeur à l'École polytechnique de Varsovie.

M. Korczinski, professeur de chimie à l'Université de Poznan.

Est proposé pour être membre résidant :

M. C. M. MACKALL, 1, rue de Fleurus, Paris, 6e, présenté par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. le Dr Alexandre JONESCO, chef de travaux, rue Deparateanu, 18, à Bucarest (Roumanie);

M. le Dr Constantin KOLLO, assistant, Calea Grivitei, 74, à Bucarest (Roumanie), présentés par MM. MINOVICI et FOURNEAU.

M. le Dr J. BABOROVSKY, professeur de chimie à l'École polytechnique tchèque de Brno;

M. le Dr R. VONDRACEK, professeur de métallurgie à l'École polytechnique tchèque de Brno;

M. le Dr F. DUCHACEK, professeur de la chimie des fermentations à l'École polytechnique tchèque de Brno;

M. le Dr F. PLZAK, professeur de chimie à l'Université tchèque de Prague;

M. l'ingénieur J. BURDA, préparateur de chimie à l'École polytechnique tchèque de Prague;

M. le Dr A. JILEK, préparateur à l'École polytechnique tchèque de Prague;

M. le Dr V. SKOLA, préparateur à l'École polytechnique tchèque et adjoint à la station sucrière de Prague;

M. F. WALD, professeur de chimie et de métallurgie à l'École polytechnique tchèque de Prague;

M. le Dr F. JIRSA, préparateur à l'École polytechnique tchèque de Prague;

M. l'ingénieur B. KABELAC, préparateur à l'École polytechnique tchèque de Prague;

Présentés par MM. E. VOTOCEK et J. HANUS.

M. Charles Stanley GIBSON, M. A. (Camb.), professeur de chimie à l'Université de Londres, the Medical School, Guy's Hospital, Londres, S. E. 1, présenté par Sir W. POPE et M. G. ANDRÉ.

M. Bernardo ODDO, professeur à l'Institut de chimie pharmaceutique de l'Université de Cagliari (Sardaigne), présenté par MM. G. ODDO et Ch. MOUREU.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Méthode d'analyse qualitative des substances minérales, de J. Clarens.

M. le Président informe la Société que le Conseil a décidé d'inaugurer cette année, pour augmenter l'intérêt des séances, des conférences-causeries d'une durée d'une demi-heure environ, qui auront lieu autant que possible chaque mois, au début d'une des séances. La première aura lieu très probablement le 11 mars.

M. le Président fait appel aux membres de la Société pour qu'ils contribuent à ces conférences-causeries, en faisant connaître, soit des sujets de conférences, soit des conférenciers.

M. Jean Becquerel, professeur au Muséum, informe, par lettre, la Société, qu'il commencera, le lundi 14 février, une série d'une dizaine de leçons sur *Le principe de relativité*. Ces leçons auront lieu à 10 h. 1/4 à l'amphithéâtre des galeries d'anatomie, place Valhubert, les lundis, mercredis et vendredis.

M. le Secrétaire de la Société de Chimie-physique invite, par lettre, les membres de la Société chimique à assister à une conférence que M. le professeur Langevin fera le 26 février sur *La théorie électrostatique de la cohésion et de l'affinité chimique*.

M. Kling offre à la Société un exemplaire des *Progrès de la Chimie en 1919*, traduction faite sous sa direction des *Anuals Reports on the Progress of Chemistry for 1919*, avec la collaboration de MM. Mauguin, Florentin, Gélin, Digaud, Schmutz et Werner.

Méthode générale de préparation des amines à partir des aldéhydes et des cétones.

M. G. Mignonac fait connaître une nouvelle méthode de préparation des amines basée sur l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'hydrogène sur les aldéhydes et les cétoues en présence d'un catalyseur d'hydrogénation

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C + NH^3 + H^2 = H^2O + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH.NH^2$$

Pour la mise en œuvre de cette méthode on prépare une solution de gaz ammoniac sec dans l'alcool absolu (7 à 8 0/0 de NH^3) ; on dissout l'aldéhyde ou la cétone dans un volume d'alcool ammoniacal tel qu'il renferme la quantité théorique d'ammoniac (1 mol.

de NH^3 pour 1 mol. d'aldéhyde ou de cétone) (1), et dans la solution on introduit, à l'abri de l'air, le catalyseur (nickel divisé). On soumet le mélange à une agitation énergique dans une atmosphère d'hydrogène maintenue à une pression voisine de la pression atmosphérique. Dans ces conditions et à la température ambiante (15°-20°), l'hydrogénation a lieu régulièrement, on l'interrompt quand l'absorption de l'hydrogène devient trop faible.

Après séparation du catalyseur, l'amine est isolée par les méthodes habituelles. La quantité d'amine obtenue correspond sensiblement à l'hydrogène fixé.

L'*aldéhyde éthylique* ($8^{gr},6$) conduit à un mélange (6 gr.) d'*éthylamine* et de *diéthylamine*.

L'*aldéhyde butylique* (10 gr.) à un mélange (7 gr.) de *butylamine* et de *dibutylamine* contenant surtout la base primaire (5 gr.).

L'*œnanthol* (23 gr.) a fourni l'*heptylamine* (14 gr.).

L'*aldéhyde benzoïque* a conduit à un mélange à parties égales de *benzylamine* et de *benzalbenzylamine*.

L'*aldéhyde p-éthylbenzoïque* (25 gr.) donne surtout la *p-éthylbenzylamine* (18 gr.). Cette base bout à 100°-101° sous $10^{mm},5$; elle donne, à l'air, un carbonate facilement dissociable sous l'action de la chaleur.

L'*acétone* (12 gr.) conduit à l'*isopropylamine* (7 gr.) et à une petite quantité de *diisopropylamine* (1 gr.). Avec la *méthylhexylcétone* ($12^{gr},8$) il se forme uniquement de l'*octylamine-2* (12 gr.); de même la *cyclohexanone* (15 gr.) donne aisément la *cyclohexylamine* (12 gr.). Dans le cas de l'*acétophénone* et de la *propiophénone*, l'hydrogénation est lente, les amines correspondantes *α-phényléthylamine* et *α-phénylpropylamine* sont obtenues avec des rendements de 25 à 35 0/0. Par traitement d'une cétone éthylénique, la *méthylhepténone*, on a préparé avec de bons rendements (60 0/0), l'amide correspondante, sans hydrogéner la liaison éthylénique; l'*amino-6-méthylheptène* bout à 166°-168° : $n_D^{20} = 1,4460$; le picrate fond à 111°-112° et l'oxalate à 202°-203°; ces caractères identifient la base avec celle qu'a obtenue Wallach en réduisant l'oxime de la méthylhepténone.

Sur la présence d'acide quinique chez quelques conifères.

M. Georges Tanret a isolé de l'acide quinique des feuilles de Cèdre et de Mélèze. Le rendement par kilo de feuilles a passé,

(1) Dans le cas des cétones, un excès d'ammoniac ($1^{mol},5$ à 2 mol.) est préférable.

pour le Cèdre, de 2 grammes en hiver à 5 grammes en été; pour le Mélèze, il a été plus élevé pour les arbres de montagne (5 gr.) que pour les arbres de plaine (3gr,50). La recherche est restée négative pour les autres conifères examinées : If, Genevrier, Epicea, Sapin.

L'addition progressive de molybdate d'ammoniaque à une solution d'acide quinique donne lieu à la formation de complexes, de pouvoirs rotatoires variables. Un excès de molybdate augmente des deux tiers le pouvoir rotatoire primitif de l'acide : il peut y avoir là la base d'une méthode de dosage.

L'autoxydation du styrolène α-bromé.

M. Ch. Dufraisse a constaté que le styrolène α-bromé C^6H^5-CBr=CH^2 s'oxyde facilement à l'air en donnant de la bromacétophénone C^6H^5-CO·CH^2Br.

A. — Devant un semblable résultat, il fallait choisir entre les deux termes de l'alternative suivante : ou bien il se produit pendant le phénomène d'oxydation une migration de l'atome d'halogène, ou bien la formule du styrolène bromé est erronée.

L'auteur a été ainsi conduit à rechercher si des expériences analogues n'avaient pas été déjà signalées. Il a dû remonter jusqu'aux travaux de Demôle en 1878, pour retrouver des observations semblables, permettant de conclure nettement à la migration d'un atome d'halogène. L'interprétation exacte des expériences de Demôle avait échappé jusqu'à l'heure actuelle à cause des formules inexactes qu'avait employées ce chimiste. Ces formules furent rectifiées ultérieurement par Anschütz.

L'auteur discute les observations de Demôle et conclut que, dans les phénomènes d'autoxydation, non seulement la migration des atomes d'halogène n'est pas une anomalie, mais qu'elle se produit même de préférence à toute autre. La migration électronégative est la règle générale ; ce qui s'accorde avec la constitution attribuée au styrolène bromé.

B. — La formule du styrolène α-bromé peut être aussi confirmée d'une autre manière par le même phénomène d'autoxydation.

L'auteur a remarqué, en effet, que la répartition dissymétrique des groupements électronégatifs autour d'une liaison éthylénique prédisposait la molécule à l'oxydation spontanée ; des exemples très démonstratifs sont fournis à l'appui de cette thèse.

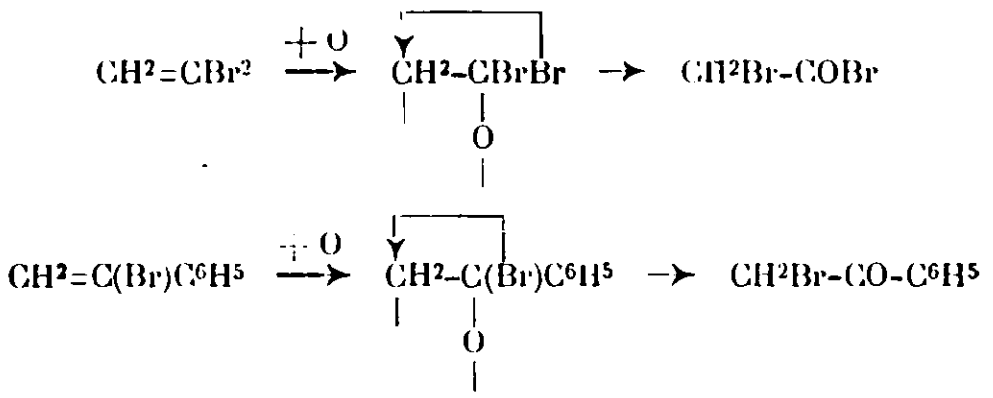
En conséquence, le styrolène monobromé, le plus facilement oxydable à l'air sera le produit le plus dissymétrique, celui qui

répondra à la formule $C^6H^5CBr=CH^2$; tandis que les deux autres, très peu oxydables, répondront à la formule plus symétrique C^6H^5-CH=CHBr, ce qui est conforme aux résultats antérieurs.

C. — D'autres groupements électronégatifs tels que NO^2, SO^3H, CO^2H, C^6H^5, etc., peuvent-ils subir aussi la migration électronégative dans les mêmes conditions que les halogènes? Aucune expérience connue ne permet encore de donner une réponse. Cependant, vu la facilité avec laquelle le groupement C^6H^5 migre au cours de certaines réactions (Bougault, Tiffeneau), il n'est pas invraisemblable de supposer qu'il puisse se comporter de même que les halogènes dans les réactions d'autoxydation. De nouvelles expériences devront être effectuées.

D. — L'auteur attribue le pouvoir lacrymogène du styrolène α-bromé à la bromacétophénone qui se forme par suite de l'oxydation.

M. Tiffeneau propose d'interpréter la réaction de Demôle et celle de M. Dufraisse par des schémas anologues à ceux utilisés par lui pour les transpositions pinacoliques; ces réactions peuvent alors s'exprimer comme suit :



On voit d'après ces schémas que le brome seul est migrateur comme l'avait montré M. Dufraisse et que les atomes d'hydrogène ne peuvent pas intervenir dans le phénomène. Toutefois, dans l'exemple de M. Dufraisse, le radical phényle pourrait émigrer au même titre que l'atome de Br, mais on devrait, dans ce cas, obtenir le bromure de phénylacétyle $C^6H^5.CH^2.COBr$. Ainsi, l'on peut conclure que l'atome d'halogène émigre de préférence au radical phényle.

Il reste à savoir si le schéma proposé ci-dessus dérive d'un oxyde éthylénique CH^2-C(Br)C^6H^5 (O) antérieurement formé dans l'autoxydation de l'α-bromostyrolène. Cette hypothèse est peu pro-

bable car les oxydes d'éthylène s'ouvrent généralement d'une manière différente, la rupture de l'oxygène ayant toujours lieu avec le carbone le plus substitué, c'est-à-dire celui pour lequel la capacité de saturation de l'atome d'oxygène est la plus faible. Les réactions de M. Dufraisse peuvent donc être d'un grand intérêt pour fixer le mécanisme de certaines autoxydations.

Les catalyseurs employés à la synthèse de l'ammoniac.

M. Fréjacques expose à la Société les résultats des recherches entreprises en 1917, en collaboration avec M. C. Matignon, en vue de trouver un catalyseur suffisamment actif pour être employé industriellement dans la synthèse de l'ammoniac.

Méthode de travail. — La nécessité d'opérer la synthèse sous pression entraînant l'obligation d'opérer avec des appareils relativement petits, et le fait d'opérer en circulation continue diminuant l'intérêt d'une forte teneur en ammoniac dans les gaz ayant réagi, il faut chercher à obtenir le plus d'ammoniac possible pour un volume donné de catalyseur.

Pour chaque catalyseur, les essais ont été faits en déterminant le poids d'ammoniac formé dans l'unité de temps et par unité de volume d'espace catalytique, à diverses températures et avec diverses vitesses de courant gazeux; c'est ce que l'on peut appeler le rendement espace-temps d'un catalyseur.

A chaque température, les courbes représentatives des rendements espace-temps en fonction des vitesses, passent par un maximum et il existe une température pour laquelle le maximum atteint est plus élevé que pour toute autre; ce maximum le plus élevé déterminant les conditions optima de fonctionnement du catalyseur.

Si l'on détermine l'allure que devrait avoir ces courbes, on trouve qu'elles deviennent asymptotes à l'axe des vitesses. Cette différence tient vraisemblablement à une inégale répartition du catalyseur et à la formation de sorte de cheminées. Le maximum n'est donc pas absolument caractéristique d'un catalyseur.

Description des appareils employés. — Les auteurs se sont efforcés de construire tous les appareils dont ils avaient besoin pour leurs essais sous pression avec des matériaux faciles à se procurer: tubes d'acier sans soudure, obus de 75, tubes de cuivre capillaires, raccords à cônes et robinets pointeaux de réservoirs d'essence que l'on trouve chez tous les marchands d'accessoires d'automobiles. Les fours employés étaient des fours à chauffage externe construits le plus simplement possible.

Essais avec des mélanges de catalyseurs. — Les auteurs se sont limités dans leurs recherches aux métaux peu coûteux et à oxydes réductibles par l'hydrogène dans les conditions de la synthèse : Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mo, Tu. Aucun de ces métaux pris seul et préparé sans précaution spéciale ne s'est montré suffisamment actif.

Dans une première série de recherches, ils ont essayé ces métaux groupés deux à deux, trois à trois, etc. Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi :

Les seules associations actives étaient celles qui renfermaient du Mo ou du Tu avec un métal du groupe du fer. Les meilleurs résultats furent obtenus avec les catalyseurs renfermant du molybdène · fer-molybdène: nickel-molybdène, cobalt-molybdène. En général, les associations contenant du cobalt sont plus actives que celles contenant du fer à la pression atmosphérique. C'est l'inverse sous pression. Enfin les associations de plus de deux métaux sont plus actives que celles de deux métaux seulement.

Dans une seconde série de recherches, ils ont étudié plus spécialement l'activité du fer réduit de l'oxyde fondu; ces essais feront l'objet d'une prochaine communication.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 21 JANVIER 1921.

Présidence de M. R. LOCQUIN, *président*.

Causerie de M. SISLEY, *sur les matières colorantes pendant la guerre.* M. Sisley par une étude très documentée, a montré l'effort considérable fait pendant la guerre et depuis l'armistice pour développer cette industrie, qui a pris naissance en France, et permettre de lutter contre la concurrence allemande.

Il est procédé au renouvellement du bureau pour 1921, qui est constitué ainsi :

Président : P. SISLEY ;
Vice-présidents : L. MEUNIER ; P. JUILLARD
Secrétaire : J. DŒUVRE ;
Trésorier : L. ROMAN.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 15. — Procédé pour la purification de l'alcool méthylique; par MM. A. LANZENBERG et J. DUCLAUX.

(11.1.1921).

Le besoin de disposer d'assez grandes quantités d'alcool méthylique pur, à l'occasion de travaux en cours, nous a amenés à rechercher un procédé pratique de purification au laboratoire des produits bruts du commerce. Ceux-ci sont en effet généralement inutilisables tels quels. A côté de leurs impuretés à point d'ébullition élevé (éthers et cétones supérieures, oxyde de mésityle) impuretés qui ne se rencontrent d'ailleurs qu'en petite quantité dans les alcools rectifiés et que la distillation fractionnée permet d'éliminer, les produits vendus sous le nom de méthylène ordinaire ou type régie renferment toujours une forte proportion d'acétone, que la distillation ne sépare qu'incomplètement, et d'autres impuretés ayant un point d'ébullition voisin de celui de l'alcool et pratiquement inséparables. Les échantillons de méthylène dont nous avons tenté d'extraire l'alcool méthylique à l'état de pureté contenaient : l'un 11gr,04, l'autre 22gr,75 d'acétone pour 100 cc.

Après divers essais, le procédé de purification auquel nous donnons la préférence, celui que nous décrivons ici, est basé sur la propriété qu'a le chloroforme de former avec l'alcool méthylique un mélange eutectique, à point d'ébullition minimum (53°) tandis qu'avec l'acétone le chloroforme donne un mélange, antieutectique en quelque sorte, bouillant 12° plus haut et facile à séparer. Voici comment il convient d'opérer :

On distille dans un rectificateur un mélange composé (en poids) de 1 p. de méthylène pour 7.5 p. de chloroforme et on recueille uniquement ce qui passe entre 52°,5 (début de la distillation) et 53°,5. Dans cet intervalle, distille le mélange chloroforme-alcool méthylique. Au delà, le point d'ébullition s'élève rapidement tandis que passent, d'abord le chloroforme en excès, puis au-dessus de 64° le mélange acétone-chloroforme, et enfin les autres impuretés du méthylène.

La portion recueillie est décomposée par l'eau qui en extrait

l'alcool méthylique. Trois lavages, avec chaque fois un volume d'eau égal à celui du distillat, suffisent pour assurer l'épuisement. Une distillation grossière des eaux de lavage permet d'obtenir facilement l'alcool ne contenant que quelques millièmes d'eau; une seconde rectification donne un produit pratiquement anhydre.

Des dosages d'acétone faits comparativement sur l'alcool ainsi obtenu et sur un échantillon d'alcool méthylique dit « pur » d'une importante maison de produits chimiques, nous ont donné $0^{gr},27$ d'acétone pour 100 cc. de notre produit et $0^{gr},25$ pour le produit commercial.

Cette petite quantité d'acétone semble constituer, d'après les constantes physiques que nous avons déterminées (densité, indice de réfraction) la seule impureté de l'alcool que nous avons obtenu. Le rendement atteint 72,5 0/0 du méthylène mis en œuvre.

Le procédé que nous indiquons nous semble, en conséquence, le plus facile à appliquer, le plus rapide et le moins onéreux pour l'obtention avec un rendement élevé, à partir de produits très impurs, d'un alcool méthylique convenant à la plupart des usages du laboratoire.

N° 16. — Sur deux homologues du sulfure d'éthylène, le thiopropane-1.2 et le thiobutane-1.2 ; par MM. Marcel DELÉPINE et Pierre JAFFEUX.

(25.1.1921)

Comme pour le sulfure d'éthylène, les réactions entreprises dans le but de préparer ses homologues n'ont jamais donné jusqu'ici que des masses amorphes de condensation inconnue qui, bien qu'appelées des noms correspondants (sulfure de propylène, d'amylène), ne représentent nullement des dérivés sulfurés simples. Il nous a donc semblé intéressant de préparer au moins quelques-uns des véritables homologues du sulfure d'éthylène, afin d'établir plus amplement l'existence des combinaisons à chaîne hétérocyclique formée de deux atomes de carbone et d'un de soufre, et de les comparer aux termes isomères à chaînes carbonées plus longues.

Nous avons pu réaliser ces préparations en généralisant la réaction précédemment employée (1); action du sulfure neutre de sodium contenant un peu de sulfhydrate sur le chlorosulfocyanate ou le disulfocyanate de propylène et le bromosulfocyanate ou le

(1) M. Delépine. *Bull. Soc. Chim.*, 1920, (4), t. **27**, p. 740.

disulfocyanate de butylène, dérivés des carbures dihalogénés en 1.2.

Les opérations sont faciles à exécuter, mais vu leur rendement final faible, elles sont relativement longues et dispendieuses, si l'on veut partir de produits de constitution certaine, ce à quoi nous nous sommes astreints.

Le sulfure de propylène ou thiopropane-1.2 et le sulfure de butylène normal ou thiobutane-1.2 sont des liquides parfaitement incolores, mobiles, d'odeur spéciale, forte, non alliacée, rappelant celle du sulfure d'éthylène, insolubles dans l'eau, miscibles aux solvants organiques courants.

Leurs autres caractères physiques sont les suivants :

Sulfure de propylène :

Eb. = 75-77° ; $d_4^0 = 0,964$; $d_4^{18} = 0,946$; $n_D^{19} = 1,473$

Sulfure de butylène :

Eb. = 101-105° ; $d_4^0 = 0,944$; $d_4^{14} = 0,930$; $n_D^{15} = 1,475$

Les réactifs exercent sur ces deux sulfures une action un peu différente de celle qu'ils exercent sur le sulfure d'éthylène. En gros, on a l'impression que les homologues sont bien moins polymérisables que le premier terme ; ils se sont conservés transparents depuis six mois.

L'acide chlorhydrique ne donne pas de produit solide au contact de ces sulfures ; même au bout de plusieurs mois, ils sont encore liquides et incolores au-dessus de l'acide ; cependant, il y a eu une transformation ; l'odeur est devenue mercaptique ; la densité a augmenté, car si l'on dilue l'acide sous-jacent, l'huile coule au fond. Il semble que le sulfure ait fixé HCl pour donner une chlorhydrine, telle que $R.CHCl.CH^2SH$; l'odeur d'oignon disparait si on agite le produit transformé avec un alcali.

L'acide sulfurique donne instantanément une gelée épaisse insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle. L'acide azotique attaque brusquement les sulfures avec production, tout au moins partielle, d'acide sulfurique. L'acide acétique les dissout sans provoquer de formation rapide de polymère solide comme avec le sulfure d'éthylène ; après plusieurs semaines, le sulfure de propylène a commencé seulement à déposer des traces de matière blanche insoluble, tandis que celui de butylène était resté limpide ; l'addition d'eau à l'acide acétique en sépare un produit plus dense que le mélange aquo-acétique.

L'ammoniaque et la potasse concentrées transforment en quelques jours ces sulfures en masses visqueuses blanches. La pyridine à volume égal colore le sulfure de propylène en donnant un mélange rouge brun qui s'épaissit, mais sans former de matière solide comme avec le sulfure d'éthylène ; le sulfure de butylène se colore aussi, mais le mélange reste relativement fluide.

Les sels de métaux lourds (azotate d'argent, chlorure mercurique, chlorure aurique, acide chloroplatinique, chloroplatinate de potassium) donnent avec la solution alcoolique des sulfures des précipités dans lesquels sulfure et métal sont engagés, mais dont aucun n'a été analysé.

L'iodure de méthyle forme avec ces sulfures des combinaisons cristallisées, malheureusement très instables.

Le tableau ci-dessous (1) permet la comparaison des propriétés physiques avec les isomères de chaîne plus longue :

	Formule.	Eb.	$D_{0°/4°}$	N_D	RM_D.	Réfraction pour S.
I.	$CH^2.CH^2$..... (S)	55-56°	1,035	1,491 (18°)	17,16	7,93
II.	$CH^3.CH.CH^2$..... (S)	75-77°	0,964	1,473 (19°)	21,97	8,11
III.	$CH^3.CH^2.CH.CH^2$.. (S)	101-105°	0,944	1,475 (15°)	26,64	8,16
IV.	$CH^2.CH^2.CH^2$..... (S)	94°	1,051	1,506 (23°)	21,44	7,58
V.	$CH^3.CH.CH^2.CH^2$.. (S)	106°	0,977	1,483 (20°)	26,35	7,87
VI.	$CH^2.CH^2.CH^2.CH^2$. (S)	118°	0,979	1,487 (18°)	26,35	7,87

Ce tableau montre manifestement que la volatilité des thiodérivés-1.2 est plus grande que celle de leurs isomères ; de même que le sulfure de méthyltriméthylène V à chaîne en C^3 est plus volatil que le sulfure de tétraméthylène VI à chaîne en C^4, de même le sulfure de méthyléthylène II à chaîne en C^2 l'est à son tour plus que le sulfure de triméthylène IV à chaîne en C^3 ; la différence est même plus accentuée encore. La densité des thiodérivés en

(1) Les données relatives aux trois derniers corps sont tirées des travaux de M. Grichkévitch-Trokhimovsky cités dans le mémoire sur le sulfure d'éthylène.

La réfraction de S a été calculé en donnant à C et H les valeurs respectives pour la raie D, 2,42 et 1.1 (total pour $CH^2 = 4.62$), proposées par M. Eisenlohr ; au lieu de 2.501 et 1.051 (total pour $CH^2 = 4.60$) proposées par Brühl.

1.2 est plus faible que celle des isomères en 1.3 ou 1.4, comme si l'attraction qui réunit le soufre à deux atomes de carbone voisins était la plus faible, d'où un moindre resserrement (1). L'indice de réfraction ne parait pas avoir épousé exactement les différences de densité de ces composés, de sorte que les réfractions moléculaires sont les plus élevées dans la série 1.2. Il en ressort forcément pour la réfringence atomique du soufre une valeur plus forte, mais qui s'éloigne assez peu du chiffre moyen 7.9 que l'un de nous avait obtenu pour le soufre simplement lié d'un certain nombre de composés sulfurés organiques (2).

Nous avions pensé pouvoir préparer aussi le sulfure de styrolène, mais, en partant du disulfocyanate correspondant, nous n'avons pas réussi avec le peu de matière dont nous disposions.

DESCRIPTION DES PRÉPARATIONS.

Disulfocyanate de propylène $C^3H^6N^2S^2$ ou $CH^3.CH(SCN).CH^2(SCN)$ et *chlorosulfocyanate* C^4H^6NClS ou $C^3H^6Cl(SCN)$.

Le disulfocyanate de propylène 1.2 a déjà été préparé par Hagelberg qui l'a décrit comme une huile brune, indistillable (3). Nous l'avons obtenu à peine coloré en traitant le dibromo-1.2-propane par le sulfocyanate d'ammonium en léger excès (2 mol. 2) dissous dans 3 p. d'alcool à 95°, à l'ébullition pendant 3 heures; après distillation de la majeure partie de l'alcool au bain-marie, on a ajouté de l'eau et recueilli l'huile déposée; 202 gr. de $C^3H^6Br^2$ ont fourni 98 gr. d'huile, soit 60 0/0 du rendement théorique. Nous n'avons pas pu non plus distiller notre produit dans le vide de la trompe à eau et l'avons utilisé tel quel.

Nous avons préparé du chlorosulfocyanate ou plus probablement un mélange des chlorosulfocyanates réciproques $CH^3CH^2Cl.CH^2(SCN)$ et $CH^3.CH(SCN).CH^2Cl$ en nous servant du mélange de chlorobromures $CH^3.CHCl.CH^2Br$ et $CH^3.CHBr.CH^2Cl$, que d'après Michael (4) on obtient par action du propylène (lui-même obtenu par déshydratation catalytique de l'alcool propylique normal) sur le chlorure de brome (dans HCl à 1/2). Ce mélange bout

(1) Les quelques données connues pour les combinaisons oxygénées correspondantes conduiraient à des observations du même ordre; mais elles sont malheureusement incomplètes; on ne connait pas pour toutes, à la fois la température d'ébullition et la densité.

(2) M. Delépine, *Ann. Chim. Phys.*, 1912, (8), t. 25, p. 572.

(3) L. Hagelberg, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 1083.

(4) A. Michael, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1899, (2), t. 60, p. 448.

surtout entre 118-120°, mais il y a des têtes et des queues s'étalant de 116 à 124°. La portion 118-120° donne une analyse presque exacte ($d_{21} = 1.553$) (trouvé 0/0 : Cl, 22,02; Br, 51.00; calculé : Cl, 22.53; Br, 50.77). Elle réagit assez aisément sur le sulfocyanate d'ammonium (1 mol.) dissous dans 3 p. d'alcool à 95° ; après 3 heures de chauffage à reflux, on chasse l'alcool qui entraine du chlorobromure qui n'a pas réagi et est susceptible de rentrer en réaction ; le liquide résiduel, traité par l'eau pour dissoudre le bromure d'ammonium, laisse déposer une huile qu'on rectifie dans le vide jusqu'à 110° ; en repassant le distillat, on obtient le chlorosulfocyanate à 96-97° sous 15 mm. De 158 gr. de chlorobromure on a eu, après deux remplois de chlorobromure entrainé par l'alcool, 42 gr. de chlorosulfocyanate bouillant à point fixe. On y a trouvé 0/0 : N, 10.23 ; Cl, 26,60; S, 24,32, au lieu de N, 10,33; Cl, 26.15 ; S, 23.66.

Le chlorosulfocyanopropane-1.2 est un liquide incolore, d'odeur vive, rappelant celle du chlorosulfocyanoéthane-1.2, insoluble dans l'eau, miscible aux solvants organiques; constantes : Eb. = 93-94° sous 12 mm.; $d_4^0 = 1.235$; $d_4^{21} = 1.213$; $N_{20}^D = 1.499$; $RM_D = 32\ 82$. En attribuant à SCN, la réfraction 13.49 (soit S = 8.00), on aurait RM_D calculée : 33.01.

Il n'a pas été entrepris de recherches pour vérifier si le chlorosulfocyanate obtenu était un corps unique ou un mélange, car, tel quel, il s'est montré susceptible de fournir le sulfure de propylène attendu.

Sulfure de propylène ou *thiopropane*-1.2, C^3H^6S ou $CH^3.\underset{[S]}{CH}.CH^2$.

— On l'obtient exactement de la même façon que le sulfure d'éthylène, c'est-à-dire qu'on agite fortement 20 gr. de chlorosulfocyanate ou de disulfocyanate avec quantité légèrement insuffisante de sulfure de sodium neutre environ double normal (contenant un peu de sulfhydrate) qu'on ajoute par sixième toutes les cinq minutes. On entraine aussitôt après à la vapeur ; on récolte environ 4 gr. de produit brut. Le résultat de plusieurs opérations étant réuni, on fractionne. Avec 202 gr. de $C^3H^6Br^2$ (1 mol.), ayant fourni 98 gr. de disulfocyanate, on a eu 21 gr. de sulfure brut dont, au premier tour, on a retiré à 68-75°, 4 gr. ; à 75-77°, 11 gr. et à 77-84°, 3 gr. Après un deuxième tour, on a eu 11 gr. de produit passant entre 75-77° ; le rendement final, rapporté au dibromure, est ainsi de 15 0/0 de produit rectifié, mais les portions voisines sont certainement presque exclusivement constituées par du sulfure de propylène. La portion 75-77° a donné S 0/0, 43.44 au lieu de 43.24 calculé.

Les cristaux d'iodométhylate obtenus par combinaison avec l'iodure de méthyle n'ont pas conduit à une formule définie. (Trouvé 0/0 : I, 47.65 ; calculé pour $C^3H^6S.CH^3I$, I, = 58.8 ; pour $(C^3H^6S)^2CH^3I$, I = 44.8). Ils ne tardent pas à se transformer en une masse pâteuse brune.

Disulfocyanate de butylène $C^6H^8N^2S^2$ ou $CH^3.CH^2.CH(SCN).CH^2.SCN$ et *bromosulfocyanate* C^5H^8NSBr. — Une partie du bromure de butylène ou dibromobutane-1.2 a été préparée en fixant le brome sur du butylène obtenu par l'action de la potasse alcoolique bouillante sur le bromure de butyle normal primaire ; ce procédé donne surtout de l'oxyde de butyle et d'éthyle $C^4H^9.O.C^2H^5$, cette réaction étant encore plus prononcée qu'avec l'iodure de butyle qui donne cependant seulement 2 à 3 litres de C^4H^8 au lieu de 12 (1) ; avec un kilogr. de bromure de butyle, on n'a guère eu que 115 gr. de bromure de butylène impur passant de 164 à 172°. Nous avons alors suivi le procédé de Reboul (2) qui consiste à faire agir le brome au soleil sur trois fois le poids théorique de bromure de butyle normal primaire en présence d'eau jusqu'à décoloration. Avec 200 gr. C^4H^9Br + 78 gr. Br^2 + 150 gr. H^2O, on obtient 60 gr. entre 160-190° dont 35 gr. passent, rectifiés, entre 164-168°. Nous avons ainsi préparé 250 gr. de bibromure.

Pour essayer d'avoir du bromosulfocyanate, nous avons fait réagir le bibromure sur une seule molécule de sulfocyanate d'ammonium ; il s'en lait effectivement, mais il est accompagné de disulfocyanate, une partie du bibromure restant alors inutilisée. Après remploi du bromure récupéré d'une première réaction, nous avons eu finalement avec 230 gr. de bromure initial, 38 gr. de bromure récupéré, 33 gr. de bromosulfocyanate passant entre 116 et 135° sous 18 mm., 74 gr. de disulfocyanate passant à 178° sous la même pression. On remarquera que le disulfocyanate de butylène distille sans décomposition.

Si l'on emploie 2 mol. 2 de sulfocyanate d'ammonium, on n'a que du disulfocyanate.

Le bromosulfocyanate est un liquide presque incolore, d'odeur assez vive, un peu visqueux, insoluble dans l'eau, miscible aux solvants organiques de densité 1.47 à 20° ; malgré une redistillation, il a encore passé dans un intervalle assez large, sans doute parce qu'il répond aux deux formules isomériques $C^2H^5.CHBr$.

(1) A. et M. Saytzeff, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1871, (2), t. **3**, p. 88.

(2) E. Reboul, *C. R.*, 1891, t. **113**, p. 589 ; *Bull. Soc. Chim.*, (3), 1892, t. **7**, p. 124.

CH^2SCN et $C^2H^5.CHSCN.CH^2Br$. Il a cependant fourni une analyse convenable. (Trouvé 0/0 : N, 7.23 ; S, 16.00 ; Br, 41.70 ; calculé : N, 7.21 ; S, 16.49 ; Br, 41.23).

Le disulfocyanate est un liquide épais un peu coloré en jaune, peu ou pas soluble dans l'eau, devenant rougeâtre après quelques mois, d'odeur peu prononcée, de densité 1.194 à 20°. On y a trouvé 0/0 : N, 15.48 ; calculé : 16.27.

Sulfure de butylène ou *thiopropane-1.2*,

$$C^4H^8S \quad \text{ou} \quad CH^3.CH^2.\underset{\llcorner S \lrcorner}{CH}.CH^2$$

— On l'a obtenu exactement comme les deux homologues inférieurs, aussi bien avec le bromosulfocyanate qu'avec le disulfocyanate. A titre de renseignement, indiquons que 80 gr. de disulfocyanate ont fourni 20 gr. d'un produit brut qui s'est ainsi réparti : 8 gr. à 104-105° et 7 gr. entre 105-110° ; il se forme, en outre, un peu de produits plus lentement entrainables à la vapeur. La portion 104-105° a donné S 0/0, 36,32 ; calculé, 36,34. — D'ailleurs, la portion supérieure présente presque la même densité et le même indice (104-105°, $d_0 = 0,9437$; $n_D^{15} = 1,475$; 105-110°, $d_0 = 0,9454$, $N_D^{15} = 1.476$).

Le sulfure de butylène mêlé à l'iodure de méthyle donne après quelques jours des cristaux incolores encore plus altérables que ceux issus des sulfures inférieurs ; ils n'ont pas été analysés.

(Faculté de Pharmacie de Paris).

N° 17. — Recherches dans la série du fluorène, par M. K. STAHRFOSS.

(11.1.1921)

Le fait que le fluorène donne par fusion avec la potasse un sel de la formule :

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \!\!> CHK$$

a été expliqué par l'entourage négatif dans lequel se trouve le groupe méthylène, ce qui donnerait à l'un des deux atomes d'hydrogène un caractère acide suffisant pour qu'il devienne remplaçable par un métal alcalin.

D'après cette explication, on devrait s'attendre à une augmentation de cette acidité et en conséquence à une formation plus facile

de sels potassiques par l'introduction de fonctions négatives (halogènes, groupes nitrés ou hydroxylés) dans le complexe diphénylénique, ou en fixant sur le carbone méthylénique encore un reste négatif.

J'avais commencé, il y a plus de trois ans, des recherches dans cette direction sur le dibromo- et le dinitrofluorène. Il y avait tout d'abord intérêt à vérifier une indication dans la littérature selon laquelle le dibromo-fluorène de Barbier, dont les deux atomes de brome doivent se trouver tous les deux dans le complexe diphénylénique n'est pas attaqué par la potasse alcoolique (1).

Très occupé par d'autres travaux, je devais momentanément abandonner ces recherches. Mes expériences dans ce domaine me paraissant loin d'être terminées, j'avais l'intention de ne pas les publier avant d'avoir trouvé le temps de les compléter.

Dans une publication récente sur la condensation entre des aldéhydes et le dibromofluorène, M. Sieglitz (2) a observé la formation d'un produit accessoire rouge. Comme je crois que ce produit, d'après les conditions dans lesquelles il doit avoir pris naissance, doit être sans doute identique à un corps que j'ai étudié pendant mes recherches, je crois devoir publier dès à présent quelques-unes de mes observations.

Il n'était pas difficile de démontrer que l'indication susmentionnée, d'après laquelle le dibromofluorène n'est pas attaqué par la potasse alcoolique, était totalement erronée.

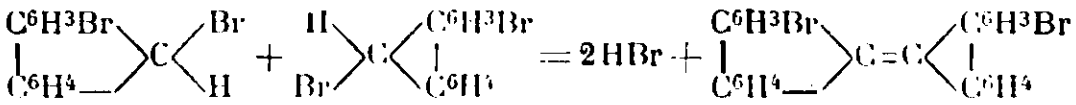
En effet, si l'on chauffe une solution alcoolique du dibromofluorène additionnée d'une petite quantité de soude ou de potasse caustique, le liquide se colore d'abord en jaune, et après quelque temps il commence à se déposer un nouveau corps d'une couleur rouge très intense. La dissolution dans l'alcool n'est même pas nécessaire. Il suffit de suspendre le dibromofluorène dans une quantité d'alcool beaucoup plus petite que celle exigée pour la dissolution. En continuant le chauffage, tout le dibromofluorène finit par disparaître et se transforme en corps rouge.

La facilité avec laquelle cette réaction a lieu pourrait provoquer des doutes quant à la position des atomes de brome dans le corps de départ. Si l'un d'eux se trouvait lié au carbone méthylénique il serait facile de concevoir la formation par l'action de la potasse alcoolique d'un dérivé dibromé de l'hydrocarbure préparé pour la

(1) Beilstein. *Handbuch der org. Chemie*, 3e édition, t. 2, p. 245 ; Roscoe et Schonlemmer. *Lehrb. d. org. Chemie*. t. 3, p. 382.

(2) *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1232.

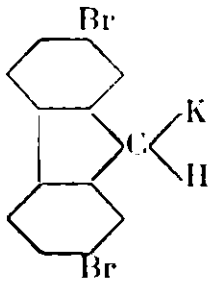
première fois par de La Harpe et van Dorp et décrit plus tard par Graebe, le « dibiphénylène-éthène » et avec lequel le nouveau corps présente de grandes analogies :



Mais dans ce cas les eaux-mères devraient contenir la moitié du brome à l'état de bromure de potassium. Cependant si après séparation du corps rouge par filtration l'on dilue les eaux-mères alcooliques par de l'eau, le brome ne peut pas être décelé par le nitrate d'argent, ce qui prouve qu'aucun des atomes de brome n'a été attaqué par la potasse. Du reste la position des deux bromes dans le dibromofluorène de Barbier a été établie par J. Schmidt (1). Selon cet auteur, ils doivent se trouver dans les positions 2 et 7 dans les noyaux phényléniques ; pour écarter tout doute, concernant la nature du corps, je l'ai transformé par oxydation en dibromofluorénone (2).

Enfin l'analyse du corps rouge a montré que les deux bromes du corps de départ s'y retrouvent.

Il s'agit donc bien d'une oxydation du dibromofluorène. L'on pourrait encore s'expliquer la formation d'un dérivé de l'hydrocarbure de Graebe en supposant que le dibromofluorène sous l'action de la potasse forme un sel potassique instable



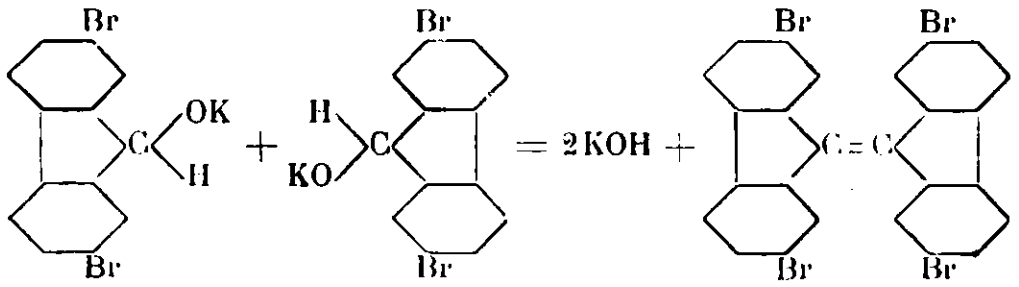
et que ce sel en s'oxydant en dérivé du fluorène-alcool donne lieu

(1) *D. ch. G.*, t. **38**, p. 3764.

(2) Il est intéressant de noter qu'à une époque où il était difficile de se procurer les produits chimiques, j'ai obtenu par bromuration d'un *phénanthrène* indiqué comme « pur », à côté du 9.10-dibromanthracène, le dibromofluorène en quantité assez considérable pour pouvoir me servir de cette « méthode » pour préparation de ce dernier corps.

(3) Werner, *D. ch. G.*, t. **37**, p. 3027.

à la formation du dibiphénylène-éthène *tétrabromé*

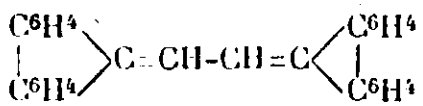


La formation d'un tel corps par simple oxydation dans un milieu alcalin, où la potasse n'agit que comme catalyseur, serait donc d'une certaine manière une confirmation de la supposition, que l'influence des atomes de brome doit conférer au dibromofluorène en comparaison avec le fluorène non substitué une aptitude de réaction avec la potasse plus grande et par suite le rendre plus accessible aux réactions ultérieures.

Cependant l'analyse du corps rouge ne concorde pas bien avec la composition d'un dérivé tétrabromé du dibiphénylènéthène. En particulier on trouve plus de carbone et moins de brome qu'exige une telle formule. L'écart est trop grand pour être attribué aux erreurs de dosage. (Env. 2 0/0 pour le carbone et 1,5 0/0 pour le brome.)

En essayant d'établir une formule brute sur les données de l'analyse élémentaire on est obligé d'admettre — en supposant toujours que deux molécules de dibromofluorène ont contribué à la formation du nouveau corps — que la molécule de celui-ci doit contenir 28 atomes de carbone au lieu des 26 demandés par le dibiphénylènéthène. Cela revient à dire que le produit de la réaction ne peut pas être considéré comme résultat d'une simple condensation par oxydation entre deux molécules du dibromofluorène.

D'autre part, M. Wislicenus (1) a obtenu par l'action de l'éthylate de sodium sur une solution éthérée du fluorène un hydrocarbure rouge auquel il attribue la formule d'un dibiphénylène-butadiène :



et à la formation duquel une molécule d'alcool éthylique doit avoir

(1) *B. ch. G.*, t. 48, p. 611.

pris part d'après l'équation :

$$2C^{13}H^{10} + C^2H^5OH + 3O = C^{26}H^{18} + 4H^2O$$

Fluorène.

Il doit donc être permis de supposer — comme le fait aussi M. Sieglitz — que l'action de l'éthylate de sodium sur le bibromofluorène doit conduire à un dérivé tétrabromé de cet hydrocarbure et aussi que le corps bromé décrit ici représente précisément ce dérivé.

Cette supposition est confirmée par l'analyse.

La réaction est donc bien plus compliquée qu'on ne pouvait le supposer. Surtout la participation de l'alcool éthyliqne à la formation du nouveau corps est de nature à troubler les conclusions à tirer sur l'influence de l'introduction des deux atomes de brome dans le fluorène Une si forte oxydation dans un milieu (la potasse alcoolique) qui *a priori* doit être regardé comme peu favorable aux oxydations est en elle-même assez curieuse. La réaction paraît d'autant plus étonnante que pour l'oxydation du fluorène en dibiphénylène-éthène, on est obligé de le chauffer avec l'oxyde de plomb à 360°, et qu'à des températures inférieures (280°) il est facile d'isoler le produit intermédiaire, d'oxydation inférieure, le dibiphénylène-*éthane*. Dans notre cas aucun produit intermédiaire n'a pu être isolé.

Cependant il y a bien lieu de constater la grande facilité par laquelle le dibromofluorène réagit sous l'influence de la potasse alcoolique en comparaison du fluorène non substitué.

Tandis que celui-ci n'est attaqué qu'extrêmement difficilement dans les conditions par lesquelles le dérivé tétrabromé-butadiénique a été obtenu, le dibromofluorène donne une réaction presque quantitative (1).

Quoiqu'il en soit la tendance à la formation du dérivé tétrabromé doit être très grande. C'est ainsi que la dibromofluorénone par le même traitement donne lieu à la formation du même corps. Le rendement est là encore presque quantitatif et la réaction se fait encore plus facilement qu'avec le dibromofluorène, ce qui trouve une explication naturelle dans le fait que le milieu dans lequel ces

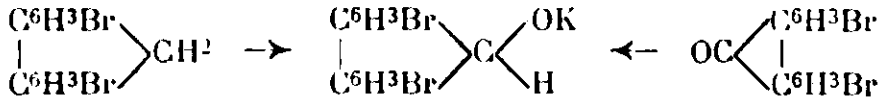
(1) Tandis qu'ordinairement l'on doit chauffer assez longtemps pour obtenir le commencement de la réaction et la transformation complète en corps rouge, tétrabromé, certains échantillons de dibromofluorène qui m'ont été fournis par les préparations des étudiants ont donné par l'action de la potasse alcoolique la précipitation du corps rouge en réaction instantanée.

réactions ont lieu doit favoriser une réduction plutôt qu'une oxydation.

Il y a peut-être lieu d'insister sur ce fait que le dibromofluorène et la dibromofluorénone donnent tous les deux par un traitement identique le même produit de réaction.

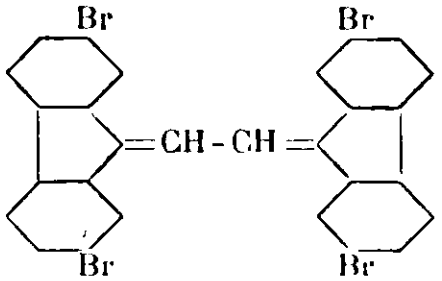
Cela parle évidemment en faveur d'un passage par un produit intermédiaire, qui dans les deux cas doit être identique. Dans le cas du dibromofluorène il doit présenter un degré d'oxydation, dans le cas de la dibromofluorénone au contraire un degré de réduction inférieure. Nous avons déjà fait la supposition qu'un dérivé du fluorène-alcool (fluorènehydrol) doit se former comme produit d'oxydation intermédiaire entre le dibromofluorène et le corps rouge.

La facilité avec laquelle la dibromofluorénone donne ce même corps vient appuyer cette hypothèse :



Ce serait donc ce dérivé du fluorènehydrol qui réagit avec l'alcool éthylique pour la formation du dérivé butadiénique.

Tétrabromo-dibiphénylènebutadiène sym.



10 gr. de dibromofluorène sont suspendus dans 100 gr. d'alcool éthylique et additionnés d'une demi-molécule de NaOH ou (KOH) dissoute dans un peu d'eau.

On chaufle à reflux sur bain-marie.

Après quelques heures un précipité rouge commence à se former. On continue à chauffer jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus.

Après avoir séparé le produit par filtration, on lave avec un peu d'alcool bouillant pour enlever les dernières traces de dibromofluorène, ensuite avec de l'eau.

Ainsi préparé le corps est déjà assez pur.

Pour l'analyse il fut dissous dans de l'aniline bouillante. Les

cristaux qui se séparaient par refroidissement furent filtrés et lavés, successivement avec de l'alcool, de l'acide acétique, dilué, et de l'eau. Séchés à 150°.

Dosages du carbone et de l'hydrogène.

0,2289	de subst. ont donné	0,4239	de CO^2 et	0,0473	de H^2O
0,2216	—	0,4087	—	0,0529	—
0,2995	—	0,5551	—	0,0720	—

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{28}H^{14}Br^4$.
C 0/0.....	50.48	50.29	50.54	50.2
H 0/0.....	2.29	2.65	2.67	2.1

Dosages du brome.

0,1751	de subst. ont donné	0,1987	de AgBr
0,2508	—	0,2838	—

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{28}H^{14}Br^4$.
Br 0/0.....	48.33	48.16	47.73

Le corps cristallisé pur forme des aiguilles en masses soyeuses d'une couleur rouge très intense. La poudre est rouge-orange.

Il est insoluble dans tous les solvants ordinaires.

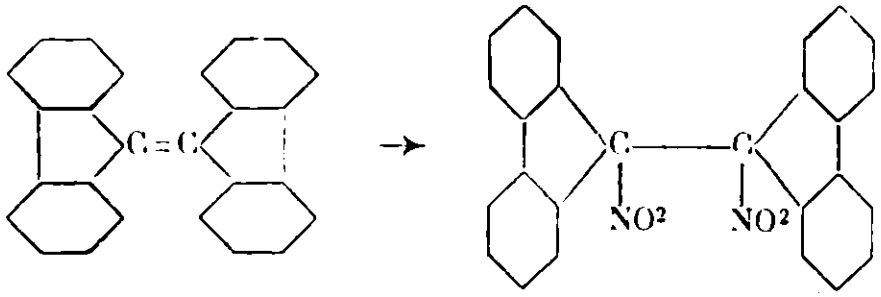
L'aniline bouillante dans laquelle il est difficilement soluble en dissout pourtant assez pour qu'on arrive à le faire purifier par cristallisation.

Le tétrabromodibiphénylènebutadiène ne fond même pas à 450° et il peut être maintenu à cette température assez longtemps sans subir de décomposition. Par le chauffage prolongé à température élevée, le corps brunit un peu et parait noircir par décomposition, mais par refroidissement la couleur rouge réapparaît.

Il est très indifférent vis-à-vis des agents chimiques. Il n'est attaqué ni par l'acide sulfurique ni par l'acide nitrique concentré même à 100°. Par contre il est extrêmement sensible à l'action d'un mélange de ces deux acides. Si à une suspension du corps dans l'acide sulfurique concentré l'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique concentré, le corps entre en solution et le liquide qui se colore d'abord en rouge passe ensuite par plusieurs colorations, parmi lesquelles le bleu et le violet subsistent quelques

minutes, si l'on a soin de refroidir. Par chauffage ou par dilution avec de l'eau la coloration disparait immédiatement.

Le tétrabromodibiphénylènebutadiène peut être regardé comme un dérivé bromé du corps de Graebe dans lequel un groupe =CH-CH= est interposé entre les deux radicaux « fluorénylènes ». Graebe espérait arriver aux divers produits de substitution par voie de nitration. Il n'y réussit pas parce que l'action de l'acide nitrique aboutissait à une rupture de la double liaison, les groupes nitrés se fixant sur les valences devenues libres.

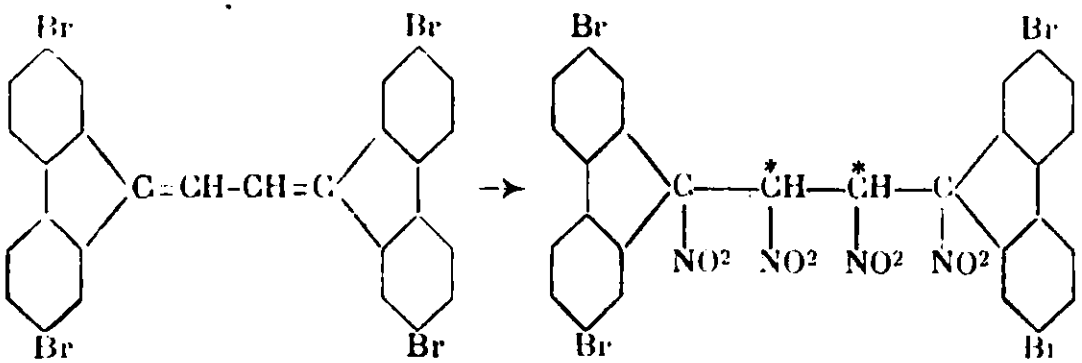


Il y avait intérêt à voir si dans le cas du dérivé butadiénique on obtiendrait par la nitration des dérivés substitués dans les noyaux.

Par un mélange d'acide acétique et d'acide nitrique (procédé employé par Graebe) le tétrabromodibiphénylènebutadiène ne subit aucun changement.

Par contre si l'on délaye lo corps dans de l'acide acétique additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré et l'on ajoute goutte par goutte de l'acide nitrique, le liquide se colore rapidement en jaune. En faisant bouillir pendant quelques heures, le corps rouge finit par disparaître, et du liquide parfaitement clair se sépare par refroidissement un corps du même aspect que celui obtenu par Graebe à partir du dibiphénylène-éthène.

A l'époque où je devais mettre de côté ces recherches, je n'avais pas encore réussi à faire cristalliser ce corps jaune. En admettant que la réaction qui a eu lieu ici ait abouti à un résultat analogue à celui obtenu par Graebe :



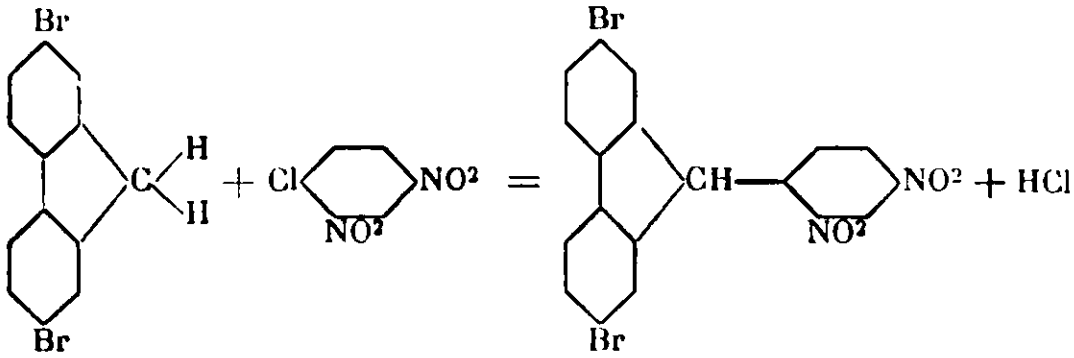
l'on voit que par la fixation de groupes nitrés sur les deux carbones marqués d'astériques, ceux-ci deviennent tous deux asymétriques. On devrait en conséquence s'attendre à pouvoir isoler du produit de cette réaction des isomères optiques.

Le 2.7-dinitrofluorène par l'action de la potasse alcoolique ne donne pas lieu à une réaction semblable à celle du dérivé dibromé. En qualité de corps nitré il est décomposé par l'alcali. Mais les deux corps donnent d'autres réactions intéressantes et qui semblent appuyer l'hypothèse déjà émise selon laquelle par l'introduction de fonctions négatives dans le complexe diphénylénique le caractère acide du groupe méthylène du fluorène doit être augmenté.

J'avais supposé que si l'on pouvait fixer sur le carbone méthylénique encore un reste négatif, l'on devrait s'attendre à ce que, par cette accumulation de fonctions négatives autour d'un carbone centrale, le deuxième atome d'hydrogène de ce groupe devienne à son tour remplaçable par un métal alcalin.

Une expérience intéressante parle bien en faveur de cette supposition. En effet si l'on met en présence le dibromofluorène et le chlorodinitrobenzène en solution alcoolique et que l'on y ajoute de la potasse alcoolique, on obtient un liquide d'une coloration bleu extrêmement intense. Par l'acidification la couleur disparaît immédiatement. Mais le liquide *alcalin* finit aussi par se décolorer dans peu de temps.

Il faut bien croire que le corps instable qui communique au liquide la couleur bleue intense est un sel potassique, et l'on peut s'expliquer la formation d'un tel sel en admettant que la réaction entre le dibromofluorène et le chlorodinitrobenzène sous l'action de la potasse alcoolique a lieu selon l'équation :

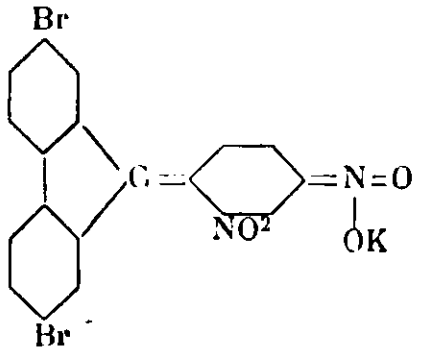


Le sel potassique qui forme la solution bleue sera donc formé par le remplacement du deuxième atome d'hydrogène du grou e

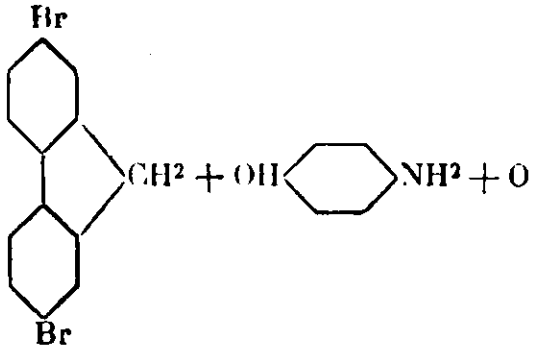
méthylénique par du potassium, ce qui serait une confirmation de notre hypothèse.

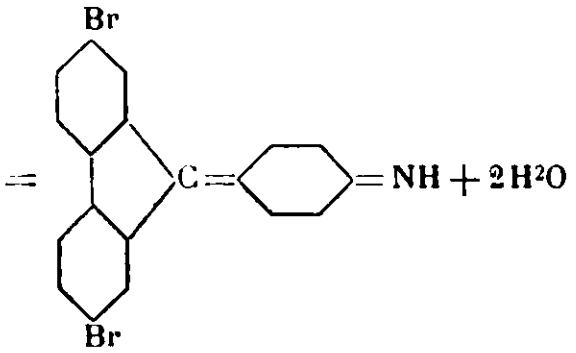
Le dinitrofluorène donne avec le chlorodinitrobenzène une réaction semblable.

L'instabilité de ces sels, la décoloralion spontanée du liquide, enfin la coloration elle-même indiquent du reste que nous sommes plutôt en présence d'un pseudoacide ;

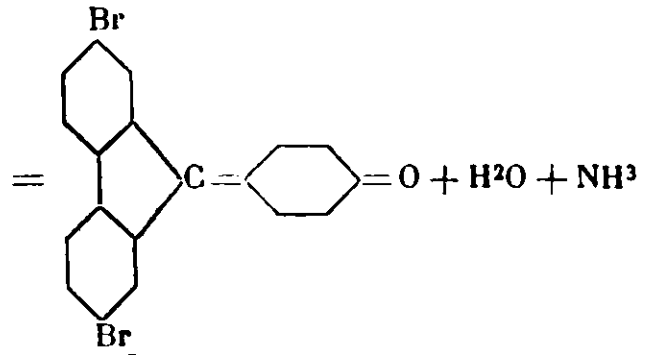


Un autre genre de réactions de ces dérivés du fluorène sont





ou bien



celles qu'ils donnent avec le para-aminophénol et d'autres corps semblables, et qui paraissent indiquer qu'il existe une certaine tendance à la formation de cette structure quinoïdique. Ainsi le dibromofluorène et le paraaminophénol donnent sous l'action de la potasse alcoolique un liquide rouge sang dont la couleur est beaucoup plus stable que celle provenant de la réaction avec le chlorodinitrobenzène, et d'où l'on peut isoler un corps rouge relativement stable.

Il est assez vraisemblable qu'on est en présence d'un produit d'oxydation de structure quinoïdique comme on pourrait se le représenter selon la formule ci-dessus.

Le but de la présente publication étant surtout de décrire le tétrabromodibiphénylènebutadiène, je ne mentionne ces dernières réactions qu'occasionnellement et pour me réserver le sujet, espérant pouvoir bientôt reprendre cette étude.

N° 18. — Du dosage du calcium et du magnésium dans différents milieux salins (*suite*) (1); E. CANALS.

(13.1.1921).

II. — Dosage du calcium en présence du magnésium.

Dans son étude sur la magnésie calcinée, Astruc a mis en relief les faits suivants :

a) Une solution acétique de magnésie peut précipiter avec l'acide oxalique;

b) Lorsque la dilution atteint en MgO 1 pour 600 l'acide oxalique ne précipite plus Mg;

c) Une forte proportion d'acide oxalique est susceptible d'influencer la recherche de la chaux dans la magnésie calcinée.

L'oxalate de chaux se précipitant plus rapidement et plus facilement que l'oxalate magnésien, il vaut mieux mettre une quantité moins élevée d'acide oxalique qu'il est nécessaire pour saturer la magnésie;

d) Il semble qu'une solution de magnésie précipite d'autant mieux que l'acidité est plus élevée;

e) Une solution de sulfate de magnésie précipite aussi par l'acide oxalique après un temps suffisant de contact.

(1) Voir *Bull. Soc. Chim.* (4), 1918, t. **23**, p. 422; 1919, t. **25**, p. 90; 1919, t. 25, p. 655.

Ces résultats permettent à l'auteur de donner des indications précises non seulement pour la recherche de la chaux dans la magnésie calcinée du Codex, mais encore pour le dosage du calcium en présence du magnésium.

Parmi ces dernières, je signale la suivante : « La condition essentielle d'un bon dosage de chaux, à froid, en présence de magnésie, réside dans la mise en œuvre de solutions étendues » (1 pour 400 au minimum). Cette conclusion a été, sur les conseils de M. Astruc, le point de départ de toutes les vérifications que j'ai faites sur les méthodes de dosage du calcium et du magnésium indiquées précédemment, et surtout de celles qui vont suivre.

A. — *En milieu ammoniacal.*

Je me sers pour ces expériences de deux solutions titrées, l'une de $CaCl^2$ préparée en partant du CO^3Ca, qui avait servi à mes premières expériences, l'autre de $MgCl^2$. Je n'utilise pas tout d'abord SO^4Mg, pour ne pas avoir deux ions électro-négatifs différents dans le mélange Ca.Mg.

En appliquant la méthode de dosage du calcium précitée, non plus à une solution de $CaCl^2$, mais à un mélange de $CaCl^2$ et $MgCl^2$, ce dernier étant en proportion notable, on obtient des résultats trop forts, le magnésium précipite à l'état d'oxalate avec le calcium. Ainsi j'ai obtenu :

		En CO^3Ca.
I.	10cc sol. $CaCl^2$ ..... 10cc sol. $MgCl^2$ a 0,495 0/0 en Mg	0gr,170
II.	Id.....	0,170
III.	10cc sol. $CaCl^2$ seul	0,092

Le magnésium est donc entraîné avec le calcium. — W. C. Blasdale conseille l'addition de NH^4Cl au mélange pour empêcher la précipitation du magnésium. Le citrate d'ammoniaque serait, d'après ce même auteur, plus efficace que le chlorure.

Murmann affirme que la séparation du calcium et du magnésium n'est jamais parfaite, lorsqu'on précipite le calcium à l'état d'oxalate, même en présence de NH^4Cl.

Ruidell signale, à son tour, que le citrate d'ammoniaque forme avec l'oxalate de calcium des complexes solubles.

En présence de contradictions aussi nettes, il convenait de reprendre la question. J'ai essayé tout d'abord de me rendre

compte de l'action du *chlorure d'ammonium;* j'ai obtenu les résultats suivants :

		En CO^3Ca.
I.	10cc sol. $CaCl^2$ ..... 10cc sol. $MgCl^2$ à 0,495 0/0 en Mg	0gr,170
II.	Id. + 1gr NH^4Cl	0,125
III.	10cc $CaCl^2$ seul	0,092

NH^4Cl a donc bien une action empêchante sur la précipitation du Mg, mais pas complète avec les proportions utilisées. Avec des doses fixes de Mg et Ca, et en faisant croître la proportion de NH^4Cl, j'ai trouvé les chiffres suivants :

		En CO^3Ca.
I.	10cc sol. $CaCl^2$ ..... 40cc H^2O	0gr,098
II.	10cc $CaCl^2$ ..... 10cc $MgCl^2$ à 0,556 0/0 en Mg + 10cc sol. NH^4Cl 1/10 . 20cc H^2O	0,108
III.	Id. pour Ca et Mg + 20cc sol. NH^4Cl 1/10 ..... 10cc H^2O	0,098
IV.	Id. pour Ca et Mg + 30cc sol. NH^4Cl 1/10	0,099

On voit par là que le NH^4Cl, à partir d'une certaine proportion, empêche totalement le Mg de précipiter. Mais il n'est pas indifférent de l'utiliser en trop forte quantité, car il dissout alors un peu d'oxalate de Ca, ou bien si le Mg contenu dans la solution à doser est en faible proportion, NH^4Cl gêne la précipitation du calcium. Ainsi :

		En CO^3Ca.
I.	10cc sol. $CaCl^2$ ..... 40cc H^2O	0gr,098
II.	10cc sol. $CaCl^2$ ..... 10cc sol. $MgCl^2$ à 0,120 0/0 en Mg + 10cc NH^4Cl 1/10 . 20cc H^2O	0,099
III.	Id. pour Ca et Mg + 20cc NH^4Cl 1/10 ..... 10cc H^2O	0,095
IV.	Id. pour Ca et Mg + 30cc NH^4Cl 1/10	0,094

Il résulte de ces faits que l'emploi de NH^4Cl dans le dosage du calcium en présence du magnésium n'est pas heureux.

L'*ammoniaque* ajoutée pour provoquer la précipitation de l'oxalate de calcium versée en excès n'interviendrait-elle pas dans l'en-

trainement de la magnésie? Ne se formerait-il pas de l'hydrate de magnésie en même temps que l'oxalate de calcium?

Les résultats qui suivent répondent par la négative.

		En CO^3Ca.
		gr
I.	10cc sol. $CaCl^2$ avec 20 gouttes d'ammoniaque	0,099
II.	10cc sol. $CaCl^2$ / 10cc sol. $MgCl^2$ à 0.120 Mg 0/0, 20 gttes d'ammoniaque.	0,100
III.	— — 30 —	0,099
IV.	— — 40 —	0,098
V.	— — 50 —	0,100
VI.	— — 60 —	0,100
VII.	— — 80 —	0,100
VIII.	— — 100 —	0,099

Il semble donc bien que ce soit de l'oxalate de magnésium qui se précipite avec le calcium; par suite le problème de la séparation du calcium et du magnésium doit se cantonner *dans la recherche d'un degré de dilution de la solution magnésienne*, tel que, l'*oxalate de Mg* qui pourrait prendre naissance *soit complètement ionisé* sans que cela unise à la formation de C^2O^4Ca.

D'où les expériences suivantes :

		En CO^3Ca.
		gr
I.	10cc sol. $CaCl^2$	0,100
II.	10cc sol. $CaCl^2$ / 10cc sol. $MgCl^2$ à 0,556 0/0 en Mg	0,186
III.	— + 10cc H^2O dist	0,161
IV.	— + 20cc —	0,095
V.	— + 50cc —	0,095

Recommençant à nouveau ces expériences, j'ai obtenu la non précipitation du magnésium au même degré de dilution :

		En CO^3Ca.
		gr
I.	10cc sol. $CaCl^2$	0,100
II.	10cc sol. $CaCl^2$ / 10cc sol. $MgCl^2$	0,126
III.	— + 10cc H^2O	0,115
IV.	— + 20cc	0,101

C'est donc à la dilution de *1 pour 1000* environ, que le magnésium ne paraît plus gêner le dosage du calcium.

Un autre fait se dégage des deux derniers tableaux : quoique opérant avec les mêmes solutions, et dans des conditions à peu près identiques, les proportions de magnésium précipité ne sont pas les mêmes.

Cela ressort plus nettement d'ailleurs des résultats que je vais indiquer :

		En CO^3Ca.			
		I.	II.	III.	IV.
		gr	gr	gr	gr
I.	10cc sol. $CaCl^2$	0,100	0,100	0,100	0,100
II.	10cc sol. $CaCl^2$ / 10cc sol. $MgCl^2$ à 0,120 0/0 en Mg.	0,099	0,099	0,100	0,100
III.	— 0,240 —	»	0,103	0,102	0,104
IV.	— 0,480 —	0,179	0,137	0,168	0,107
V.	— 0,720 —	0,232	0,180	0,125	0,240
VI.	— 1,200 —	0,216	0,116	0,123	0,260
VII.	— 1,680 —	0,104	0,108	0,108	0,105

La raison en est bien simple et réside dans la *proportion et la température de l'eau employée au lavage du précipité d'oxalates.* Selon que l'on utilise une plus ou moins grande quantité d'eau de lavage, que cette eau est plus ou moins chaude, et même, que la filtration se fasse après un temps plus ou moins long après la précipitation, on obtient des résultats différents.

Comme en effet, l'oxalate de magnésium parait *facilement ionisable*, à chaque lavage supplémentaire, une partie s'ionise et passe dans la solution. Il est donc nécessaire de préciser la quantité et la température de l'eau de lavage à utiliser.

C'est cette constatation qui m'a amené à démontrer que *quelle que soit la proportion du magnésium en dissolution avec le calcium, on peut les séparer d'une manière parfaite en lavant le précipité d'oxalates avec de l'eau bouillante, et cela jusqu'à ce que quelques centimètres cubes d'eau de lavage, ne décolorent plus en milieu sulfurique, deux à trois gouttes de solution MnO^4K à 1/1000.*

Dans les détails précisant la technique du dosage du calcium à l'état d'oxalate, j'ai noté que deux à trois lavages suffisent pour débarrasser C^2O^4Ca de toute impureté, c'est-à-dire qu'il faut environ 30 cc. d'eau.

En appliquant strictement cette technique à des mélanges Ca . Mg, dont la teneur en Mg va en croissant et opérant parallèlement sur les mêmes solutions, mais en ayant soin de laver les précipités

d'oxalates jusqu'à ce que la solution de MnO^4K ne soit plus décolorée, j'ai obtenu les chiffres suivants :

		Avec 30 cc. d'eau de lavage. En CO^3Ca.	Lavage complet. En CO^3Ca.	Proportion d'eau de lavage.
		gr	gr	cc
I.	Sol. $CaCl^2$ seul.....	0,100	0,100	30
II.	Sol. $CaCl^2$ + sol. Mg à 0,120 0/0 .	0,099	0,099	30
III.	— + — 0,240.....	0,103	0,100	120
IV.	— + — 0,480.....	0,121	0,099	120
V.	— + — 0,720.....	0,149	0,100	130
VI.	— + — 1,200.....	0,199	0,098	150
VII.	— + — 1,680.....	0,121	0,101	270

En outre, si ou ne filtre pas immédiatement après la précipitation par l'oxalate d'ammonium, la quantité d'eau de lavage à utiliser est bien plus élevée. Ainsi :

		Quantité d'eau bouillante pour lavage complet.
I.	Sol. $CaCl^2$ filtré immédiatement... / Sol. $MgCl^2$ —	375cc environ
II.	— filtré 2 minutes après ..	420 —
III.	— — 5 — ..	500 —

Conclusions.

De ces tableaux et chiffres il résulte que :

1° Le magnésium ne précipite pas en même temps que l'oxalate de calcium, lorsque la dilution de l'ion magnésien est supérieure à 1 0/00.

2° On peu néanmoins séparer le Ca du Mg en lavant le précipité d'oxalates par des lavages nombreux et à l'eau bouillante. Certaines préparations pourront exiger jusqu'à 500 cc. d'eau bouillante.

B. — *En milieu acétique.*

Toutes les remarques précédentes s'appliquent au dosage, en milieu acétique, du calcium en présence de magnésium; pour effectuer un bon dosage, il suffira de retenir que :

1° A partir d'une concentration déterminée (1 pour 700 environ) l'ion magnésium ne précipite pas avec l'oxalate de calcium (Astruc).

2° L'eau bouillante en quantité suffisante peut enlever tout l'oxalate de Mg au précipité d'oxalate calcique.

(*A suivre*).

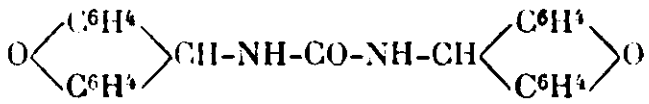
N° 19. — Synthèses de l'acide cyanique par oxydation des substances organiques. — Nouvelles méthodes d'analyse de ce corps ; par R. FOSSE.

(17.11.1920).

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE PREMIER

Par de nouvelles méthodes d'analyse, basées sur la précipitation de l'urée par le xanthydrol, sous forme d'un composé cristallisé spécifique, l'urée dixanthylée (1) :



nous avons acquis et démontré un ensemble de notions nouvelles, chimiques et biologiques, qui peuvent être résumées ou interprétées ainsi qu'il suit :

A. — *L'urée existe à tous les degrés d'organisation de la matière vivante.*

Sa présence chez les invertébrés, signalée d'abord par plusieurs auteurs, puis mise en doute ou considérée par d'autres comme vraisemblable jusqu'à un certain point (2), devient tangible si on traite par le xanthydrol le suc cellulaire des animaux inférieurs qui suivent : *mollusques :* escargot, anodonte, moule, huitre; *insectes :* ver à soie, fourmi, mouche; *crustacés :* écrevisse, langouste, crevette; *vers :* sangsue; *échinodermes :* étoile de mer; *cœlentérés :* actinie.

(1) R. Fosse, *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 813. — *Annales de l'Institut Pasteur*, **1916**, t. 30, p. 525.

(2) R. Fosse, *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 151. — *Annales de l'Institut Pasteur*, 1916, t. **30**, p. 673.

VÉGÉTAUX

L'urée découverte chez les champignons (Bamberger et Landsield, Gaze, Goris et Mascré (1) fut, plus tard, isolée par nous dans nombre de plantes alimentaires : endive, épinard, potiron, melon, choux-fleur, navet, carotte, pomme de terre (2).

Peut-on considérer ce corps comme un produit physiologique de la cellule végétale?

De nombreuses investigations nous ont toujours conduit à constater sa présence dans les divers milieux où vivent les végétaux : terre cultivée ou non, terreau de feuilles et de bois, prélevé dans les forêts.

Il n'est donc pas possible de savoir, après ces expériences, si la carbamide, incluse dans les champignons et les végétaux précités, est créée par eux ou puisée dans le sol.

Est-elle d'origine végétale, animale ou même minérale?

Rien ne permettait de le savoir.

La germination de la graine des végétaux supérieurs et de la spore des moisissures nous a donné la solution de ce problème.

B. — *L'urée est un produit physiologique de la cellule végétale.*

Cette amide se forme à l'abri de toute contingence dans les plantes qui suivent, cultivées sur milieu absolument exempt d'urée : (3)

Plantules développées sur l'eau de la ville : blé, gazon, seigle, soleil, betterave, fève des marais, trèfle, luzerne, lentille, haricot, gesse, pois, potiron ; *plantule et plante adulte, cultivées aseptiquement sur milieu nutritif Mazé* : maïs; *graine à l'état de repos* : Blé, maïs, pois ; *moisissure ensemencée spontanément sur milieu Raulin :* aspergillus niger; *moisissures cultivées aseptiquement sur milieu Raulin :* penicillium glaucum, aspergillus niger.

Pour établir que la formation de l'urée est bien un phénomène commun aux végétaux et aux animaux, des précautions particulières nouvelles ont été prises dans l'emploi de la technique d'analyse.

(1) Bamberger et Landsield, *Mon. f. Ch.*, 1903, t. **24**, p. 218 et 1005, p. 1109. — Gaze, *Arch. de Pharm.*, 1905, p. 78. — Goris et Mascré, *C. R.*, 1908, t. **147**, p. 1488.

(2) R. Fosse, *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 851.

(3) R. Fosse, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 567 et 263.

La méthode que nous avions suivie jusque là, comportait la distillation au bain-marie, sous pression réduite, du suc d'expression des plantes, broyées avec de l'acide acétique.

Le danger de scinder les protéiques en urée en vertu d'une réaction que nous avons décrite (1) (hydrolyse alcaline des albuminoïdes) était rigoureusement exclu, grâce à la nature acide du liquide soumis à la chaleur. Mais, même dans ces circonstances, d'autres principes connus ou encore inconnus, n'étaient-ils pas capables d'engendrer des traces de carbamide ?

Si peu vraisemblable que puisse paraître une telle hypothèse, nous avons tenu à l'écarter, en retranchant du mode opératoire des précédentes expériences le chauffage, même à la température peu élevée, nécessaire pour la distillation sous pression réduite des sucs végétaux.

Le xanthydrol nous a permis de précipiter l'urée directement à partir des sucs ou des macérations acétifiés, n'ayant pas subi l'action de la chaleur, non concentrés et refroidis (2), *appartenant aux plantes qui suivent :*

MOISISSURES.

Aspergillus niger.	Penicillum glaucum.

VÉGÉTAUX SUPÉRIEURS ADULTES.

Carotte.	Pomme de terre.
Endive.	Chicorée.
Haricot vert.	Petit pois.
Laitue vireuse.	Potiron.
Épinard.	Navet.
Pourpier.	

GRAINE A L'ETAT DE REPOS.

Maïs.

PLANTULES.

Maïs.	Trèfle.
Blé.	Luzerne.
Seigle.	Lentille
Soleil de Russie.	Haricot.
Fève des marais.	Gesse.
Fève naine.	Gazon.
Feverolle.	Potiron.

(1) R. Fosse, *C. R.*, 1912, t. 154, p. 1819.
(2) R. Fosse, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1938.

C. — *L'urée est un produit d'excrétion des végétaux comme des animaux.*

Ce qui précède rattache par un nouveau lien les végétaux aux animaux et contribue à établir l'unité vitale des deux règnes.

Ce qui suit semble, au contraire, détruire cette harmonie et opposer, l'une à l'autre, les deux grandes classes d'êtres vivants. Rejetée comme excrément par l'animal, l'urée est, au contraire, acceptée comme aliment par le végétal. On sait, en effet, que les plantes peuvent se développer normalement lorsqu'elles ont reçu de l'azote exclusivement sous cette forme (G. Ville, 1862; Lutz, 1901; Czapeck, Mazé, P. Thomas (1).

D'autre part, lorsque la plantule édifie ses tissus, l'urée apparaît en même temps que des matériaux de construction des protéiques, l'asparagine et d'autres acides aminés.

Faut-il en conclure que la molécule intacte de ce produit d'excrétion des animaux joue un rôle dans la synthèse de l'albumine des végétaux?

L'amide du plus simple des acides aminés peut-il faire partie intégrante des protéiques de la plante au même titre que les autres aminoacides homologues supérieurs?

En d'autres termes, l'urée est-elle directement assimilable par la plante? Assurément non.

Le rôle et l'utilité de l'uréase dans les plantes, insoupçonnés avant nos recherches, parce que l'on ignorait la formation de l'urée par leurs cellules, consiste précisément à détruire ce corps non assimilable pour le transformer en deux aliments par excellence : l'acide carbonique et l'ammoniaque.

C'est pourquoi, comme nous l'avons constaté, le même végétal peut contenir simultanément urée et uréase, et être ainsi le siège des deux phénomènes inverses de formation et de destruction de ce corps (2).

La présence si fréquente de l'uréase chez les végétaux (Shibata, Takeuchi, Kiesel, Zemplen, Falk, Li-Yu-Ying et Grandovinet, Kan Kato, Fosse) (3) démontre que l'urée est aussi impropre à la nutrition des plantes qu'à celle des animaux.

Si ce ferment venait à faire défaut pendant la germination, on

(1) P. Thomas, *Annales de l'Institut Pasteur*, 1919.
(2) R. Fosse. *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1374.
(3) R. Fosse, *Annales de l'Institut Pasteur*, 1916, t. 30, p. 750.

verrait le végétal excréter l'urée comme l'animal et la graine subir des pertes d'azote. Cette conséquence, qui découlerait de l'absence d'uréase, serait contraire à l'expérience (1).

D. — *Les trois classes de matériaux carbonés des êtres vivants, protéiques, hydrates de carbone, graisses, possèdent la faculté d'engendrer l'urée par oxydation et sont, par conséquent, susceptibles de participer au vaste phénomène de la formation de l'urée dans la nature.*

E. — *Les protéiques et l'urée.*

1. Formation de l'urée par oxydation permanganique des protéiques.

D'après Béchamp, Ritter, Hofmeister, Hugounenq, l'oxydation de l'albumine conduit à l'urée. D'après Staedeler, Subbotin, Lœw, Tappeiner, Lossen, l'urée ne se produit point dans ces conditions (2).

La littérature chimique antérieure à nos recherches, n'accordait aucun crédit à l'expérience de Béchamp. La plupart des traités ne la citait même pas. D'autres estimaient que cette formation de l'urée n'avait pas été réalisée, paraissait douteuse ou n'était pas suffisamment démontrée. La cause des résultats contradictoires, obtenus par les auteurs cités, et de l'opinion, qui en était résultée dans les ouvrages, est due aux difficultés considérables que présentait l'extraction de petites quantités d'urée d'un mélange.

Le xanthydrol nous a permis d'isoler, d'analyser et d'identifier l'urée produite par l'oxydation permanganique des protéiques : Ovalbumine, globuline, fibrine, caséine, gélatine, gluten.

2. Formation directe de l'urée par hydrolyse alcaline des albuminoides.

Quoique l'urée ait ainsi pris naissance au sein d'un mélange oxydant, il n'est cependant pas permis d'en conclure que sa formation découle nécessairement d'un processus d'oxydation.

(1) G. André, *Chimie agricole, Chimie végétale*, 1909, p. 303. « Il n'y a d'élimination d'azote *ni sous forme libre, ni sous forme combinée* pendant la germination normale ».

(2) R. Fosse, *C. R.*, 1912, t. 154, p. 1187. — *Annales de l'Institut Pasteur*, 1916, t. 30, p. 642 et suivantes.

Puisque les matières protéiques sont des dérivés guanidiques de l'arginine, nous avons pensé qu'elles devaient être capables d'engendrer *directement* l'urée, sous l'influence des alcalis. L'expérience a vérifié cette prévision. Pour déterminer la formation de l'urée par hydrolyse des protéiques, il n'est point nécessaire, comme on l'avait toujours fait jusqu'ici, d'effectuer la série des opérations suivantes : hydrolyse de l'albumine par les acides minéraux; séparation de l'arginine des acides aminés et des bases hexoniques; hydrolyse de l'arginine par la baryte; isolement de l'urée du mélange.

Ajoute-t-on de l'acide acétique et du xanthydrol à la solution alcaline d'un protéique, préalablement chauffée 20 minutes à l'ébullition (1), on voit l'urée se déposer, sous la forme de sa combinaison xanthylée.

L'albumine produit donc indiscutablement l'urée sous l'influence, soit du permanganate de potasse, soit seulement de la potasse.

L'urée, formée dans l'action du permanganate sur l'albumine, provient-elle uniquement de l'hydrolyse du noyau guanidique?

Découle-t-elle à la fois de cette origine et de l'oxydation de groupements non uréogènes?

3. Le processus pur et simple de l'oxydation permet de réaliser la synthèse de l'urée aux dépens des protéiques (2).

Ce fait résulte nettement du dosage de l'urée formée par oxydation de protéiques, dont la teneur en arginine est connue. La fibrine et la caséine donnent par oxydation une quantité d'urée deux fois supérieure à celle qui correspond à l'arginine, incluse dans leur molécule :

	Urée totale par oxydation pour 100.	Arginine pour 100.	Urée virtuelle pour 100.	Urée par synthèse pour 100.
	gr		gr	gr
Caséine.....	3,17	4,84	1,66	1,51
Fibrine.....	2,3	3,0	1,0	1,3

Avant d'entreprendre de nouvelles expériences sur les protéiques nous avons cherché, d'abord, si les autres matériaux carbonés de

(1) R. Fosse, *C. R.*, 1912, t. 154, p. 1819.
(2) R. Fosse, *Annales de l'Institut Pasteur*, 1916, t. 30, p. 655.

l'organisme ne seraient pas capables de produire artificiellement l'urée par oxydation.

F. — *Les hydrates de carbone et l'urée.*

Dans un remarquable travail (1), Hofmeister établit que l'urée prend naissance en oxydant, en présence de l'ammoniaque, un certain nombre de substances organiques non azotées. Ce savant en signale une vingtaine que l'oxydation ammoniacale ne peut transformer en urée. Parmi elles se trouvent : le *glucose*, la *glycérine*, l'*aldéhyde formique*.

Eppinger (2), élève de Hofmeister, constate que, par oxydation ammoniacale, la *glycérine* et l'*aldéhyde formique* ne produisent point trace d'urée, tandis que le *glucose* peut en donner une très faible quantité.

1. Synthèse de l'urée par oxydation du glucose et de l'ammoniaque.

Le glucose, l'ammoniaque et l'urée, se trouvent présents dans tous les tissus.

Entre le *glucose*, l'*ammoniaque* et l'*urée*, ces trois principes qui se produisent incessamment dans l'organisme, aucune relation n'était connue avant nos travaux.

Lorsqu'on traite 1 gr. de glucose et d'ammoniaque par 9 gr. de MnO^4K, on obtient 7 gr. d'urée pour 100 gr. de glucose, en suivant le mode opératoire que nous avons décrit (3).

2. Synthèses de l'urée par oxydation des hydrates de carbone d'origine végétale ou de la formaldéhyde en présence d'ammoniaque.

La carbamide se produit constamment encore dans l'oxydation ammoniacale du *lévulose*, du *saccharose*, de la *dextrine*, de l'*inuline*, de l'*amidon*, de la *cellulose*, ainsi que de leur générateur, l'*aldéhyde formique*.

Ces synthèses peuvent nous expliquer la présence de l'urée chez les végétaux.

(1) Hofmeister, *Arch. f. Exp. Path. u. Pharm.*, 1896, t. **36**, p. 426.
(2) Eppinger, Hofmeister, *Beiträge*, 1905, t. **6**, p. 481.
(3) R. Fosse, *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 1449.

L'urée, incluse dans la plantule et même dans l'embryon, résulte de l'oxydation des principes carbonés et azotés en réserve dans la graine.

La cellule de l'*aspergillus* et du *penicillium* réalise la même synthèse, lorsqu'elle édifie ses tissus en brûlant du sucre et de l'ammoniaque.

3. Synthèse de l'urée par oxydation du glucose en présence de l'ammoniaque, prise en très petites quantités ou a des dilutions biologiques.

Un centigramme d'ammoniaque est aisément transformable en urée, lorsqu'on l'oxyde en présence de glucose. L'urée se forme, encore, par l'action du permanganate sur une solution contenant autant de glucose que le sang et un centigramme seulement d'ammoniaque par litre (1).

LES HYDRATES DE CARBONE ET LES PROTÉIQUES

L'ammoniaque n'est pas le seul principe naturel azoté qui, en présence du glucose, produise d'importantes quantités d'urée.

L'aptitude du glucose à l'uréification n'est pas moins remarquable, lorsqu'on provoque son oxydation en présence de la substance mère de l'ammoniaque dans l'organisme, l'albumine elle-même.

Tandis que le rendement en urée par oxydation des albuminoïdes seuls est assez faible, il s'élève brusquement, au contraire, à des valeurs considérables, si on oxyde simultanément l'albumine et le glucose.

Nous sommes ainsi conduit à admettre qu'une importante relation insoupçonnée peut exister entre la glycogénèse et l'uréogenèse.

G. — *Les matières grasses et l'urée.*

SYNTHÈSE DE L'URÉE PAR OXYDATION DE LA GLYCÉRINE ET DE L'AMMONIAQUE

Ce constituant des corps gras possède, comme le glucose et les hydrates de carbone, la faculté de produire l'urée, lorsqu'on l'oxyde en présence d'ammoniaque.

(1) R. Fosse, *Annales de l'Institut Pasteur*, 1916, t. 30, p. 668.

CHAPITRE II

A. — Comment l'urée se forme-t-elle dans l'organisme? On a d'abord pensé qu'elle provenait, par isomération, du cyanate d'ammonium [Dumas et Cahours, 1842 (1)] comme dans la célèbre synthèse de Woehler.

Cette hypothèse, sans appui expérimental, sombra aussitôt dans l'oubli. Elle fut proposée à nouveau (Salkowski et Hoppe-Seyler (1877 et 1881), lorsque Schultzen et Nencki (2) (1869) eurent constaté que l'ingestion de substances aminées provoque l'excrétion des urées correspondantes. Cependant, toutes les tentatives pour caractériser l'acide cyanique dans l'économie ou pour réaliser sa formation par oxydation des substances organiques ayant échoué, la théorie cyanique fut rejetée.

Abderhalden (3) considère que la moins fondée des théories de l'uréogénèse, est celle qui suppose la formation de l'acide cyanique. « *Am geringsten begrundet erscheint uns von diesen drei theorien diejenige von Hoppe-Seyler und Salkowski. Es ist auch nicht gelungen, im organismus cyansaure aufzufinden.* »

B. — Hofmeister (4) n'ayant pu déceler l'acide cyanique dans le foie, fut conduit, pour expliquer la formation de l'urée, à admettre que l'oxydation ammoniacale de l'albumine, des acides aminés et d'autres substances produirait le groupement $-CONH^2$, qui, aussitôt né, disparaîtrait en s'unissant au radical $-NH^2$, résultant de l'oxydation de l'ammoniaque.

C. — D'après la doctrine universellement acceptée, l'urée aurait pour origine l'acide carbonique et l'ammoniaque. Une diastase exercerait sur leur combinaison, carbonate d'ammonium (Schmiedeberg) ou carbamate (Drechsel), avec des rendements extrêmement élevés, à 40° au maximum, et en milieu aqueux, une déshydratation, qui n'a pu être réalisée *in vitro*, que de manière très limitée, en vase clos, sous des pressions considérables, à 130-140°.

(1) Dumas et Cahours. *C. R.*, 1842, t. **15**, p. 976.
(2) Schultzen et Nencke, *Berichte*, 1869, t. **2**, p. 566.
(3) Abderhalden. *Lehrbuch der Physiologische chemie*, 1909, p. 320.
(4) Hofmeister, *Archiv. f. Exp. Path. u. Pharm.*, 1896, t. **37**, p. 426.

Avant d'interroger la matière vivante, il nous a paru plus logique et plus simple de chercher d'abord à connaître le processus, tout à fait inconnu, que suivent les matières organiques pour se convertir en urée par oxydation artificielle.

La méthode de dosage de l'urée par le xanthydrol nous a valu la découverte de faits importants que, depuis 60 ans, bien des auteurs ont eu sous les yeux sans les voir, par suite de l'imperfection des procédés d'analyse en usage.

1. — *Un corps intermédiaire, produisant spontanément l'urée, prend naissance par oxydation des matières protéiques et des acides aminés.*

Protéiques. — Ces substances, transformées pour la première fois en urée par Béchamp, traitées par le permanganate, produisent très nettement une matière génératrice de l'urée.

Après avoir subi l'oxydation par MnO^4K, une solution de caséine contient $2^{gr},7$ d'urée pour 100 de caséine. Par chauffage de la liqueur en présence de chlorure d'ammonium, le rendement s'élève à $4^{gr},23$ 0/0.

Dans les mêmes conditions, on trouve :

Urée pour 100 gr. de fibrine après oxydation.....	3gr,0
Urée pour 100 gr. de fibrine après oxydation et chauffage avec chlorure d'ammonium.....	4,25

Acides aminés. — Il est facile de montrer que la formation de l'urée par oxydation ammoniacale des acides aminés, découverte par Hofmoister (1896), est précédée et résulte d'un terme intermédiaire uréogène.

Une liqueur d'asparagine qui, après oxydation, ne renferme que des traces d'urée, en contient, après chauffage avec le chlorure d'ammonium, $10^{gr},9$ pour 100 grammes d'amino-acide oxydé.

Les produits de l'oxydation ammoniacale du glycocolle contiennent :

	Urée pour 100.
Avant chauffage.....	0gr,57
Après chauffage en présence de chlorure d'ammonium.	17,57

2. — *Une matière uréogène précède, encore, l'apparition de l'urée, lorsqu'on oxyde les autres principes carbonés des êtres vivants : La glycérine; les hydrates de carbone : glucose, lévulose, saccharose, dextrine, inuline, amidon, ainsi que leur générateur chez les végétaux : l'aldéhyde formique.*

Le rendement en urée, produit par l'action du permanganate sur la glycérine et l'ammoniaque, voisin de zéro dans la liqueur non chauffée, s'élève à 12gr,57 0/0 de glycérine, après chauffage avec NH^4Cl.

Dans l'oxydation ammoniacale du glucose on trouve :

Urée pour 100 gr. de glucose après oxydation.....	0gr,61
Urée pour 100 gr. de glucose après oxydation et chauffage avec NH^4Cl.....	13,5

La transformation de la matière uréogène en urée ne nécessite pas forcément le concours de la chaleur ; elle a lieu même à froid, mais plus lentement. Une solution ammoniacale de formaldéhyde, préalablement oxydée par le permanganate de calcium, produit spontanément l'urée à la température ordinaire.

Age d'une solution amm. de CH^2O, compté à partir de l'oxydation.	Urée pour 100 gr. de CH^2O.
	gr
5 heures.....	5,16
1 jour.....	7,01
2 —	7,79
6 —	11,49
11 —	14,41
19 —	18,79
26 —	20,94
42 —	24,35

3. — *L'aptitude du glucose à produire la substance uréogène et l'urée n'est pas moins remarquable lorsqu'on provoque son oxydation en présence des protéiques.*

Tandis que le rendement en urée et substance uréogène est assez faible dans l'oxydation des albuminoïdes seuls, il s'élève, au contraire, à des valeurs considérables si, dans des conditions

expérimentales convenables, on oxyde simultanément les protéiques du sang et le glucose.

LE RENDEMENT EN SUBSTANCE URÉOGÈNE ET URÉE PAR OXYDATION DU SANG, ADDITIONNÉ DE GLUCOSE, S'ACCROIT, DANS CERTAINES LIMITES, AVEC LA PROPORTION DE GLUCOSE ET D'OXYGÈNE CONSOMMÉS.

Expérience.	Sang.	Glucose.	MnO^4K.	Urée par litre de sérum, formée : Avant chauffage.	Après chauffage.
	cc	gr	gr	gr	gr
I.....	10	0,8	20	4,0	14,7
	10	2,0	30	3,4	20,1
II.....	10	1,4	20	1,7	11,4
	10	2,3	30	3,2	14,25
	10	3,2	37	3,75	19,19

L'OXYDATION DES PROTÉIQUES DU SANG, ADDITIONNÉS DE GLUCOSE, PEUT PRODUIRE DE 30 A 40 GR. D'URÉE PAR LITRE DE SANG, APRÈS TRANSFORMATION EN URÉE DE LA MATIÈRE URÉOGÈNE.

Sérum.	Solution de glucose.	MnO^4K.	Urée par litre de sérum après chauffage avec NH^4Cl.
cc	cc	gr	gr
1	2,3	4	31,42
1	2,1	4	37,8
1	1,9	4	40,4

4. — *Quel est ce corps intermédiaire qui précède et engendre l'urée?*

L'ACIDE CYANIQUE.

La formation de ce dérivé du cyanogène par oxydation en milieu aqueux des matières carbonées, autres que l'acide cyanhydrique, est absolument nouvelle.

Toutes les tentatives pour obtenir l'acide cyanique, par oxydation des substances organiques, n'ont jusqu'ici conduit qu'à des résultats négatifs.

Gorup Besanez, cité par Drechsel (1), dit qu'en saturant par un acide la solution alcaline de leucine, oxydée par l'ozone, il a cru

(1) DRECHSEL, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1880. t. **22**, p. 476.

reconnaître l'odeur de l'acide cyanique, mais qu'il n'a pu réussir à démontrer sa présence par une réaction. Il n'existe pas de preuves conclut Drechsel, de la formation de l'acide cyanique aux dépens des substances organiques par oxydation à l'état dissous et à la température du corps humain.

Halsey aboutit à un résultat négatif en cherchant à obtenir le même corps par oxydation du glycocolle, de l'acide oxamique et de la formiamide (1).

Dans aucune des trois séries d'expériences d'oxydation du glycocolle qu'il a instituées, Eppinger n'a pu déceler l'acide cyanique (2).

5° *Comment démontrons-nous l'existence de l'acide cyanique dans les produits d'oxydation des substances organiques?*

1° Par toutes ses réactions connues, mises en évidence à l'aide de nouveaux procédés très sensibles :

2° Par l'analyse microchimique.

3° Par le plus sûr des critériums, L'ANALYSE QUANTITATIVE.

Une nouvelle méthode a été instituée permettant d'extraire à l'état de sel d'argent, pur à l'analyse, la carbimide, mêlée, même en très petites quantités, à des substances minérales ou organiques, dans un important volume de solution.

5 cgr. d'acide cyanique, inclus dans pareil mélange, produisent après purification un poids de sel d'argent suffisant pour le dosage de tous les éléments et la vérification de ses réactions caractéristiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III

FORMATION D'UN TERME PRÉCURSEUR DE L'URÉE PAR OXYDATION DES PRINCIPES NATURELS ET DES CORPS QUI EN DÉRIVENT OU LES ENGENDRENT.

Ce corps intermédiaire, générateur de l'urée, prend naissance, lorsqu'on oxyde en présence ou non d'ammoniaque, suivant le cas, soit les principes naturels eux-mêmes : protéiques, hydrates

(1) HALSEY, *Zeit. f. phys. Chem.*, 1898, t. **25**, p. 323.

(2) EPPINGER, *Beit. zu Chem. Phys. u. Path.*, 1905, t. **6**; p. 481.

de carbone, glycérine, soit les substances voisines qui en découlent ou qui leur donnent naissance : peptones, acides aminés, aldéhyde formique.

1° *Protéiques.*

A. — Oxydation de la caséine

Caséine	3gr
Eau	60
Permanganate de potassium	24

Mode opératoire. — Au mélange d'eau et de caséine, en contact depuis 24 h., contenu dans une fiole conique, on ajoute, en une fois, le permanganate et place le vase, au bain d'eau, vers 85°, après l'avoir surmonté d'un tube réfrigérant.

On agite fréquemment.

Après 1 h. de chauffage, la totalité du persel est détruite. La mixture est aussitôt essorée et lavée avec quantité suffisante d'eau pour former un volume de 150 cc.

Dosage de l'urée dans la liqueur non chauffée

20 cc. de liqueur reçoivent 40 cc. d'acide acétique et 3 cc. de xanthydrol méthylique à 1/10. L'urée xanthylée est recueillie le lendemain.

Urée xanthylée.	Urée pour 1 litre.	Urée pour 100 gr. de caséine.
0gr,0755	0gr,53	2gr,70

Dosage de l'urée dans la liqueur, chauffée 1 h. en présence de chlorure d'ammonium.

Urée xanthylée.	Urée pour 1 litre.	Urée pour 100 gr. de caséine.
0gr,1192	0gr,84	4gr,25

B. — Oxydation de la fibrine

Fibrine	1gr
Potasse	1
Eau	20
Permanganate de potassium	8

Mode opératoire. — La solution alcaline de fibrine, additionnée du permanganate pulvérisé, est chauffée, vers 90°, jusqu'à destruction complète du caméléon.

Urée pour 100 gr. de fibrine.	
Avant chauffage.	Après chauffage en présence de chlorure d'ammonium.
3gr	4gr,28

2° *Acides aminés.*

A. — Oxydation du glycocolle

Glycocolle	1gr
Eau	10
Ammoniaque à 22° Bé,	10cc
Permanganate de potassium	7gr

Durée de l'oxydation : 1h,45 ; Température maximum : 55°. Volume du filtrat et des eaux de lavage : 100 cc.

Dosage de l'urée dans la liqueur non chauffée.

Urée xanthylée pour 10 cc.	Urée pour 100 gr. de glycocolle.
0gr,001	0gr,57

Dosage de l'urée dans la liqueur chauffée, 1 h. vers 95°, avec NH^4Cl.

Xanthylurée pour 10 cc.	Urée pour 100 gr. de glycocolle.
0gr,123	17gr,57

B. — Oxydation de l'asparagine

Asparagine	1gr
Eau	10cc
Ammoniaque	10
Permanganate de potassium pulv.	8gr

Durée de l'introduction du réactif oxydant : 27 minutes.

Le mélange étant encore coloré, on lui ajoute de l'ammoniaque (10 cc.). Température maximum : 60°. Volume du filtrat et des eaux de lavage : 100 cc.

Dosage de l'urée dans la liqueur non chauffée et après chauffage avec chlorure d'ammonium.

Urée xanthylée pour 10 cc.		Urée pour 100 gr. d'asparagine.	
Avant chauffage.	Après chauffage.	Avant chauffage.	Après chauffage.
traces	0gr,0765	traces	10gr,9

3° *Hydrates de carbone et ammoniaque.*

A. — Oxydation du glucose et de l'ammoniaque

A. — Glucose..... 5gr
Ammoniaque à 22°..... 30cc
Eau quantité suffisante pour..... 100
Permanganate de calcium en solution aqueuse, 1 cc. contenant 1 gr. de ce sel.

Mode opératoire. — Dans la solution ammoniacale de glucose refroidie (20 cc.), on introduit, peu à peu, la liqueur de permanganate (5 cc.) en évitant que la température ne s'élève au delà de 40°. Pour terminer la réduction complète du caméléon, on réchauffe le mélange à 40°.

Durée de l'expérience : 1h,30.

Volume du filtrat et des eaux de lavage : 150 cc.

Dosage de l'urée dans la liqueur non chauffée ou chauffée, 1 h. à 95°.

Urée xanthylée pour 5 cc.		Urée pour 100 gr. de glucose.	
Avant chauffage.	Après chauffage.	Avant chauffage.	Après chauffage.
0gr,0005 (environ)	0gr,0065	0gr,2 (environ)	2gr,8

B. — Glucose..... 1gr
Ammoniaque..... 20cc
Permanganate de calcium cristallisé 15gr

A la solution refroidie par l'eau de la ville, on ajoute, en agitant avec la tige d'un thermomètre, le permanganate, par portions de 1 gr., assez lentement, pour que la température n'excède pas 40°, mais suffisamment vite pour qu'elle se maintienne au delà

de 25°. Après huit additions successives de 1 gr. (durée de cette partie de l'expérience : 35 minutes), la mixture brune reçoit encore 2 gr., puis 5 gr. de ce sel.

L'addition de 20 cc. d'ammoniaque concentrée décolore le mélange et provoque une élévation de température à 48°.

Volume du filtrat et des eaux de lavage : 150 cc.

Dosage de l'urée dans la liqueur chauffée 1 h. à 95° et non chauffée.

Urée xanthylée pour 10 cc.		Urée pour 100 gr. de glucose.	
Avant chauffage.	Après chauffage.	Avant chauffage.	Après chauffage.
0gr,0055	0gr,022	1gr,18	4gr,71

B. — Oxydation électrolytique du saccharose et de l'ammoniaque

On électrolyse avec des électrodes de platine la liqueur suivante, refroidie au-dessous de 32°.

Sucre de canne.....	5gr
Ammoniaque à 22°.....	50cc
Eau quantité suffisante pour.....	150

Durée de l'électrolyse : 9 h.

Variation de l'intensité : 0 amp. 1 à 1 amp. 5.

Dosage de l'urée dans la liqueur électrolysée, conservée à la température ordinaire, pendant des intervalles de temps croissants.

Age de la liqueur compté à partir de la fin de l'électrolyse.	Urée xanthylée pour 10 cc.	Urée pour 100 gr. de sucre.
h. m.	gr	gr
0 00	0,005	0,21
13 30	0,065	0,70
30 30	0,0225	0,96

4° *Glycérine et ammoniaque.*

Glycérine.....	1gr
Ammoniaque à 22° Bé.....	50cc
MnO^4K.....	10gr

On ajoute le persel à la solution ammoniacale de glycérine dans l'espace de 5 minutes. Le mélange, encore fortement coloré, est décoloré par quelques gouttes de solution de glycérine à 1/20.

Volume du filtrat et des eaux de lavage : 100 cc.

Dosage de l'urée dans la liqueur chauffée avec NH^4Cl, ou non chauffée.

Urée xanthylée pour 10 cc.		Urée pour 100 gr. de glycérine.	
Avant chauffage.	Après chauffage.	Avant chauffage.	Après chauffage.
traces	0gr,088	traces	12gr,57

5° *Aldéhyde formique et ammoniaque.*

Polyoxyméthylène	1gr,1
Ammoniaque à 22°	25cc
Permanganate de calcium cristallisé	15gr

Mode opératoire. — La solution ammoniacale de formaldéhyde, refroidie et agitée à l'aide d'un thermomètre, reçoit le persel d'abord par portions de 0gr,5 (quatre), puis de 1 gr. (trois) et de 2 gr. (une). Le réactif oxydant est introduit assez lentement pour que la température ne s'élève pas au-dessus de 40°.

Durée de cette partie de l'expérience : 1h, 30.

Après 2 h. d'abandon, on ajoute de l'ammoniaque pure pour détruire ce qui reste de caméléon.

Volume de solution : 150 cc.

Dosage de l'urée formée pendant l'oxydation.

10 cc. de liqueur reçoivent 21 cc. d'acide acétique et 1cc,5 de xanthydrol méthylique à 1/10. L'uréine est recueillie le lendemain.

Poids de xanthylurée	gr 0,0265
D'où urée pour 100 gr. de CH^2O	5,16

Dosage de l'urée formée postérieurement à l'oxydation.

Si on chauffe cette solution ou si on l'abandonne longtemps à elle-même à la température ordinaire, l'*urée se forme en quantité considérable.*

Après 1 h. à 95°, le rendement était de 24gr,15 d'urée pour 100 gr. d'aldéhyde formique.

A 5 cc. de solution oxydée, préalablement chauffée 1 h. vers 95°, dans un tube à essais, muni d'un bec, surmonté d'un tube réfrigérant, on ajoute après refroidissement, 5 cc. d'eau, 21 cc. d'acide acétique et 1cc,5 de xanthydrol méthylique à 1/10.

Xanthylurée recueillie le lendemain..... 0gr,062

Urée pour 100 gr. de CH^2O : $\frac{0,062 \times 30 \times 100}{7 \times 1,1}$..... 24,15

Si on dose l'urée de jour en jour, dans la liqueur conservée à la température ordinaire, on constate l'accroissement du rendement jusqu'à une valeur maximum voisine de celle obtenue après une heure de chauffage à 95°.

A 5 cc. de liqueur d'oxydation, conservée 42 jours à la température ordinaire, on ajoute 5 cc. d'eau, 21 cc. d'acide acétique et 1cc,5 de xanthydrol méthylique.

Xanthylurée recueillie le lendemain..... 0gr,0625

D'où urée pour 100 gr. de CH^2O : $\frac{0,0625 \times 30 \times 100}{7,7 \times 1,1} = 24,35$

Ainsi une solution ammoniacale de formol, contenant après oxydation 5gr,16 d'urée pour 100 de CH^2O, mis en expérience, en renferme 24gr,15 après 1 h. de chauffage à 95° et 24gr,35 après 42 jours d'abandon à la température ordinaire.

Formation de l'urée par les produits d'oxydation de l'aldéhyde formique et de l'ammoniaque à la température ordinaire :

Age de la solution compté après l'oxydation.	Xanthylurée pour 10 cc.	Xanthylurée pour 5 cc.	Urée pour 100 gr. de CH^2O. totale.	Urée pour 100 gr. de CH^2O. formée spontanément après l'oxydation.
	gr		gr	
4 heures.....	0,0265	»	5,16	0,00
1 jour.....	0,0365	»	7,01	1,85
2 —	0,04	»	7,79	2,63
6 —	0,059	»	11,49	6,33
11 —	0,074	»	14,41	9,25
19 —	0,0965	»	18,79	13,64
26 —	0,1075	»	20,94	15,78
42 —	»	0gr 0625	24,35	19,19

CHAPITRE IV

OXYDATION SIMULTAFÉE DE DEUX PRINCIPES NATURELS : PROTÉIQUES ET HYDRATES DE CARBONE.

Lorsqu'on brûle du glucose par voie humide en présence d'ammoniaque, celle-ci ne saurait échapper à l'obligation de former de l'urée, même si cette base n'existe qu'à l'état de traces (1 cgr.) ou à la dilution de 1 cgr. par litre. De là résulte l'existence probable d'une relation insoupçonnée entre la glycogenèse et l'uréogenèse (1).

Les expériences qui suivent confirment encore cette hypothèse et montrent, en outre, la formation d'un terme intermédiaire précurseur de l'urée.

1. L'APTITUDE DU GLUCOSE A PRODUIRE L'URÉE ET SON TERME PRÉCURSEUR INTERMÉDIAIRE N'EST PAS MOINS REMARQUABLE ET INTÉRESSANTE LORSQU'ON PROVOQUE SON OXYDATION EN PRÉSENCE DE LA SUBSTANCE MÈRE DE L'AMMONIAQUE DANS L'ORGANISME : L'ALBUMINE ELLE-MÊME.

Tandis que le rendement en urée dans l'oxydation des albuminoïdes seuls est faible, il s'élève brusquement à des valeurs considérables si, dans des conditions expérimentales convenables, on oxyde simultanément les protéiques du sang et le glucose.

OXYDATION DES PROTÉIQUES DU SANG ADDITIONNÉS DE GLUCOSE

Proportion des réactifs.

Sang de bœuf défibriné	10cc
Permanganate de potassium pulvérisé	20gr
Solution de glucose à 1/10	8cc
Eau	20cc

Mode opératoire. — Dans un vase cylindrique de 1 litre contenant le permanganate, le sang et 1 cc. de solution de glucose, on

(1) R. Fosse, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 1916, t. **30**, p. 667 et 672. — *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 1148.

ajoute, goutte à goutte, en agitant, le glucose. Un échauffement considérable se déclare, la masse boursoufflée de bulles se soulève. De l'eau est introduite pour fluidifier la mixture et remplacer celle qui disparaît par évaporation.

Volume de liqueur : 100 cc.

Xanthylurée pour 10 cc.		Urée par litre de sang.	
Avant chauffage.	Après chauffage avec NH^4Cl.	Avant chauffage.	Après chauffage.
0gr,028	0gr,103	4gr	14gr,7

2. Influence de la quantité de glucose et d'oxygène consommés sur le rendement en substance uréogène et urée. Le rendement s'accroît, dans certaines limites, avec la proportion de glucose et d'oxygène détruits.

Expérience A.

	Volume de sang.	Glucose.	MnO^4K.	Urée, par litre de sang, formée. Avant chauffage.	Après chauffage avec NH^4Cl.	Pendant le chauffage.
	cc	gr	gr	gr	gr	gr
1.....	10	0,8	20	4	14,7	10,7
2.....	10	2	30	3,42	20,1	16,68

Même mode opératoire que ci-dessus.

	Volume du filtrat et des eaux de lavage.	Xanthylurée pour 10 cc. Avant chauffage.	Après chauffage avec NH^4Cl.
	cc	gr	gr
1.....	100	0,028	0,103
2.....	150	0,016	0,094

Expériences B.

Trois séries d'expériences ont été instituées sur le même sérum de bœuf, chargé de globules, additionné de doses croissantes de glucose et de permanganate.

Mode opératoire. — Dans un vase de 1 litre contenant le sérum, le permanganate pulvérisé et assez d'eau (50 cc. environ) pour rendre le mélange fluide, on laisse écouler goutte à goutte (15 à 20 min.) en agitant, une solution de glucose à 1/10 jusqu'à des-

truction complète du persel. On constate une élévation considérable de température.

Analyse du sérum, mêlé de globules, soumis à l'oxydation.

Azote par litre (Kjeldahl)	31gr,78
Urée par litre (dosée au xanthydrol)	0,307
Azote de l'urée par litre	0,143

	Sérum volume.	Glucose.	MnO^4K.	Urée, par litre de sérum, formée. Après chauffage.	Avant chauffage.	Pendant chauffage.	N urée p. 100 N total.
	cc	gr	gr	gr	gr	gr	gr
1....	10	1,4	20	11,14	1,71	9,43	16,3
2....	10	2,3	30	14,25	3,12	11,13	20,9
3....	10	3,2	37	19,19	3,75	15,44	28,2

	Filtrat et eaux de lavage.	Volume de liqueur dosée.	Xanthylurée. Après chauffage.	Avant chauffage.
	cc	cc	gr	gr
1.....	150	10	0,052	0,008
2..... ..	150	10	0,0665	0,0146
3.....	250	20	0,1075	0,021

3. La quantité d'urée peut atteindre des chiffres bien plus élevés, 40 gr. par litre de sang, et dépasser singulièrement ainsi le titre des urines humaines les plus riches en urée, si l'on opère ainsi qu'il suit :

Proportion des réactifs.

Sang de l'expérience précédente, dilué à 1/5	5cc
MnO^4K pulvérisé	4gr
Solution de glucose D. 1,090	1cc,9

Mode opératoire. — Dans un vase conique de 150 cc. environ, contenant le sang et MnO^4K, mêlés et préalablement portés durant quelques minutes dans un bain d'eau à 90°, on introduit hors du bain, goutte à goutte et en agitant, la solution de glucose. Après destruction complète du persel, addition d'eau, de chlorure d'ammonium et chauffage à 95° pendant une heure, on traite le résidu presque sec par de l'acide acétique à 66 0/0,

essore et lave avec le même réactif, de manière à obtenir environ 50 cc. de liqueur à laquelle on ajoute en deux fois, 4 cc. de xanthydrol méthylique à 1/10.

	gr
Xanthylurée (après 4 à 6 heures)	0,283
D'où urée pour un litre de sang.....	40,4

CHAPITRE V

NOUVELLES MÉTHODES D'ANALYSE QUALITATIVE DE L'ACIDE CYANIQUE.

Les méthodes de recherche de l'acide cyanique, employées jusqu'ici, doivent être bien plus imparfaites et infidèles que celles qui servaient à déceler l'urée avant l'emploi du xanthydrol.

Nul n'avait pu, en effet, avant nous, reconnaître l'acide cyanique dans les produits d'oxydation des substances organiques autres que l'acide cyanhydrique, tandis que la formation de l'urée par oxydation des protéiques, quoique niée, il est vrai, par nombre d'auteurs, avait été, cependant, affirmée par d'autres. L'absence de méthode de recherche précise a caché à de nombreux savants l'acide cyanique qu'ils avaient sous les yeux.

Plusieurs, même, ont été jusqu'à affirmer la non formation de ce corps dans une réaction qui en produit, cependant, des quantités considérables : l'oxydation ammoniacale du glycocolle.

1. Caractérisation de l'ac. cyanique par la formation de l'urée.

La réaction de Woehler peut servir à reconnaître de très petites quantités d'acide cyanique, puisque nous pouvons, grâce au xanthydrol, identifier et doser des traces d'urée.

Mais il existe plus d'un corps susceptible d'engendrer l'urée. Toute formation d'urée ne dérive point nécessairement de l'ac. cyanique.

Cependant, la nature des conditions expérimentales, qui autorisent ou empêchent l'apparition de la carbamide permet de caractériser la substance uréogène.

L'ac. cyanique est, actuellement, à notre connaissance, le seul corps qui, décomposable par les acides en acide carbonique et

ammoniaque, soit capable d'engendrer l'urée en présence d'ammoniaque.

$$CONH + NH^3 = CO(NH^2)^2$$

$$CONH + H^2O = CO^2 + NH^3$$

Ces deux caractères inséparables seront pour nous la condition absolument nécessaire de la présence de l'acide cyanique.

La grande sensibilité de notre méthode de dosage de l'urée, appliquée à l'analyse d'une ou de plusieurs substances, avant et après chauffage avec NH^4Cl (avant et après traitement par un acide), permet d'apprécier la formation de très petites quantités d'urée et par conséquent de reconnaître la condition absolument nécessaire de la présence de l'acide cyanique, même à l'état de traces.

On peut rechercher la carbimide dans un mélange, soit directement en solution, soit dans le précipité brut qu'elle forme avec le nitrate d'argent.

Recherche de l'acide cyanique dans une solution.

Deux dosages d'urée sont nécessaires :

a) Le premier est effectué sur la liqueur n'ayant subi aucun traitement.

b) Le deuxième sur la liqueur préalablement chauffée 1 heure avec du chlorure d'ammonium.

A 2 cc. par exemple, de chacune des deux liqueurs, on ajoute 4 cc. d'acide acétique et $0^{cc},3$ de xanthydrol méthylique à 1/10.

Si le poids de xanthyl-urée de *b* est supérieur à celui de *a*, la liqueur peut contenir de l'acide cyanique.

Recherche de l'acide cyanique par la formation de l'urée aux dépens de son sel d'argent.

La méthode est basée sur les deux réactions :

Formation de l'urée par chauffage du sel d'argent avec du chlorure d'ammonium.

Abolition de cette propriété par chauffage préalable du sel argentique avec l'acide azotique.

Pour montrer la sensibilité de ces réactions, nous décrirons les ex ériences suivantes :

Caractérisation de l'urée produite par une très petite quantité de sel d'argent. — *Expérience* 1. — On chauffe, 15 minutes, au bain-marie bouillant, dans un petit tube à essais, pouvant être soumis à la centrifugation :

Cyanate d'argent $0^{gr},002$; chlorure d'ammonium $0^{gr},01$; eau $0^{gr},25$.

La liqueur, centrifugée après addition d'acide acétique ($0^{cc},5$), pourvue d'un peu de xanthydrol, se transforme en une bouillie cristalline de xanthylurée.

Expérience 2. — On évapore à sec, au bain-marie, dans uue capsule de porcelaine, avec un peu de chlorure d'ammonium :

Solution de cyanate d'argent à $0^{gr},02$ pour 100 cc. d'eau ammoniacale, 5 cc.; d'où cyanate d'argent mis en expérience : $0^{gr},001$.

Le résidu sec est broyé avec : eau $0^{cc},33$; acide acétique $0^{cc},66$.

La mixture, placée dans un petit tube, est centrifugée.

On ajoute à la liqueur limpide, sans la décanter, $0^{cc},05$ de xanthydrol méthylique et mélange avec un agitateur filiforme en évitant d'atteindre le léger dépôt de chlorure d'argent. L'urée-xanthylée ne tarde pas à apparaître.

Action successive de l'acide azotique, de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium sur le cyanate d'argent.

Les mêmes expériences 1 et 2, exécutées après traitement préalable du sel d'argent par NO^3H, chauffage, alcalinisation par NH^3, addition de chlorure d'ammonium, puis évaporation à sec, ne donnent point la moindre trace d'urée. Même résultat négatif en opérant sur des doses plus considérables de cyanate d'argent.

Un tube à essais reçoit du cyanate d'argent ($0^{gr},035$), 4 à 5 gouttes de NO^3H et un peu d'eau. Après chauffage, quelques secondes, à l'ébullition, on alcalinise par NH^3, on ajoute NH^4Cl et maintient 15 à 20 minutes au bain-marie bouillant. Le liquide centrifugé reste limpide en présence de xanthydrol acétique.

APPLICATION DE LA RÉACTION PRODUCTRICE D'URÉE A LA CARACTÉRISATION DE L'ACIDE CYANIQUE DANS LES PRODUITS D'OXYDATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Nous avons déjà décrit de nombreux exemples, montrant la formation de l'urée par simple chauffage, avec NH^4Cl, de solutions

de principes naturels ayant subi l'oxydation. Il est facile de démontrer que l'urée se forme également lorsqu'on chauffe, avec NH^4Cl, le précipité qu'elles produisent avec NO^3Ag.

Formation de l'urée par chauffage, avec NH^4Cl, du précipité produit par le nitrate d'argent dans les solutions de substances organiques ayant subi l'oxydation.

Glucose et ammoniaque.

Oxydation. — A 10 cc. de solution aqueuse de glucose pur à 1/10, 5 cc. d'ammoniaque et 5 cc. d'eau, on ajoute par petites portions (7 ou 8), en agitant à l'aide d'un thermomètre, 8 gr. de permanganate de calcium cristallisé.

Durée d'introduction du réactif : 1 h. 30.

Variation de la température du mélange réactionnel : 20-40°.

Si la mixture possède encore une teinte rose le lendemain, on la fait disparaître à l'aide de sulfate ferreux. On essore, on complète à 100 cc. le volume du filtrat et des eaux de lavage.

Précipitation par le nitrate d'argent. — Après addition de 2 gr. de nitrate d'argent, on verse de l'acide nitrique dilué jusqu'à ce que le précipité blanc floconneux ne paraisse plus sensiblement augmenter.

Formation de l'urée aux dépens du précipité argentique. — Celui-ci, essoré à la trompe sur filtre concave, est soigneusement lavé pour chasser la plus petite trace de l'urée contenue dans la liqueur. La dissolution dans l'ammoniaque de l'enduit brun, retenu par le filtre, portée à l'ébullition avec du chlorure d'ammonium, est évaporée à sec au bain-marie. L'addition de quelques gouttes de xanthydrol acétique au filtrat, provenant de l'épuisement du résidu par un peu d'acide acétique, produit bientôt un précipité blanc cristallin de xanthyl-urée.

L'identification rigoureuse de l'uréine s'obtient sans peine, à l'examen microscopique des flocons, qui se déposent par refroidissement de sa solution dans l'alcool bouillant et par la détermination de sa fusion-décomposition, en tube étroit, dans la vapeur d'oxyde de phényle en ébullition.

Aldéhyde formique et ammoniaque.

Oxydation.

Proportion des réactifs :

Polyoxyméthylène sec	1gr
Ammoniaque à 22° Bé	25cc
Permanganate de calcium cristallisé	15gr

A la solution ammoniacale de CH^2O, refroidie par de la glace, on ajoute le réactif oxydant, par petites portions de 1 gr. (5 reprises), puis de 2 gr. (5 reprises), et enfin de 5 gr. On abandonne ensuite à la température du laboratoire, jusqu'à destruction complète du permanganate. Volume du filtrat et des eaux de lavage : 100 cc.

Précipitation du sel d'argent et formation de l'urée à ses dépens. — A 20 cc. de liqueur, additionnée de 0gr,50 de nitrate d'argent, on ajoute de l'acide acétique au 1/5, jusqu'à faible réaction acide au tournesol.

Le précipité essoré, soigneusement lavé, est chauffé avec de l'eau et du chlorure d'ammonium. Après évaporation à sec, au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, on reprend le résidu par l'acide acétique crist. et on centrifuge. Au contact du xanthydrol, la liqueur donne un notable précipité de xanthyl-urée. La solution filtrée, obtenue en traitant la substance par de l'alcool, 10 min. à l'ébullition, au reflux, abandonne par refroidissement des flocons volumineux, formés, au microscope, de longs filaments groupés, caractéristiques. Ce corps, placé en tube étroit, fermé aux deux extrémités, plongé dans la vapeur d'oxyde de phényle en ébullition, reste solide quelque temps, puis fond en se décomposant en un liquide coloré avec dégagement gazeux.

La fusion-décomposition était complète après 12 min. de chauffage dans ces conditions.

2. Analyse microchimique de l'acide cyanique

La cristallisation du cyanate d'argent dans l'eau pure permet, ainsi qu'on le verra plus loin, d'isoler ce corps pur d'un mélange; elle rend en outre possible et aisée l'analyse microchimique de l'acide cyanique. Si on épuise par un peu d'eau distillée bouillante une très petite quantité de cyanate d'argent, mêlée ou non à d'autres sels, la solution filtrée se trouble par refroidissement et abandonne des cristaux blancs brillants, qui, au microscope, apparaissent formés de longs filaments, traversant tout le champ.

Suivant les circonstances de la cristallisation, ils présentent parfois des échancrures en dents de scie, parfois ils se greffent autour d'un filament commun pour imiter plus ou moins grossièrement, l'aspect de la colonne vertébrale et les arêtes d'un poisson.

Cristallisation de cinq milligrammes de cyanate d'argent. Aspect des cristaux.

On chauffe, 15 min. environ, dans un tube à essais, surmonté d'un tube réfrigérant, 10 cc. d'eau et $0^{gr},005$ de cyanate. La liqueur est filtrée bouillante dans un petit cristallisoir, large, à forme basse. Après 1 heure d'abandon, on rejette l'eau et examine au microscope les cristaux déposés sur la paroi. Ils sont formés de longs filaments.

On obtient des filaments plus larges dont les bords sont souvent découpés en dents de scie et de formes plus irrégulières que les précédents, en filtrant une solution saturée bouillante dans un tube à essais, placé dans l'eau chaude.

Réactions microchimiques du cyanate d'argent.

La formation de l'urée par l'action du chlorure d'ammonium sur un milligramme de cyanate d'argent, expérience précédemment décrite, doit être considérée comme réaction microchimique de l'acide cyanique. On peut aussi reconnaître ce corps microchimiquement, par des réactions colorées, dont la plus sensible est la coloration bleue produite par le cyanate double de cobalt et de potassium :

$$CO[(CNO)^4]K^2$$

découvert par Blomstrand (1).

L'acétate de cobalt colore les solutions de cyanate de potassium en bleu d'azur par suite de la formation du cyanate cobalti-potassique de Blomstrand, qui, stable en milieu alcoolique, se dissocie et se décolore en présence d'une certaine quantité d'eau.

E. A. Schneider a appliqué cette réaction à la recherche de l'acide cyanique dans les cyanures (2). Il a reconnu qu'elle se déclare en opérant sur 3 à 5 gr. de ce sel contenant 0,5 0/0 de

(1) Blomstrand, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **13**, p. 206.
(2) Schneider, 1895.

cyanate. Il en résulte donc que 15 à 25 mgr. de cyanate de potassium ou 7 à 13 mgr. d'acide cyanique sont nécessaires pour que la teinte bleue se déclare. Rieder, dans le laboratoire de Treadwel, a obtenu des résultats semblables, concernant cette réaction, qui, non spécifique des cyanates, appartient aussi aux sulfocyanates (1). Sa sensibilité peut être singulièrement accrue en opérant, non plus avec des solutions de cyanates, comme on l'avait fait jusqu'ici, mais avec les cyanates eux-mêmes non dissous, ainsi que nous allons le montrer.

Action de 1 mgr. de cyanate d'argent, correspondant à 0mgr,35 d'acide cyanique, sur l'acétate de cobalt et le chlorure de potassium non dissous.

On broie dans une capsule de porcelaine :

	gr
Cyanate d'argent	0,001
Acétate de cobalt	0,001
Chlorure de potassium cristallisé	0,001

La coloration bleue intense, qui se déclare, disparaît par addition d'une goutte d'eau, réapparaît au contact de l'alcool (2).

Action d'une trace de cyanate d'argent sur l'acétate de cobalt et le chlorure de potassium cristallisés.

On pèse 1 mgr. de cyanate d'argent, on en prélève une fraction aussi petite que possible, on la triture à l'aide d'un agitateur dans une très petite capsule de porcelaine avec une aussi faible quantité de chlorure de potassium et d'acétate de cobalt cristallisés. La coloration bleue d'azur apparaît très intense.

Action du cyanate de potassium cristallisé sur l'acétate de cobalt.

En opérant comme avec le cyanate d'argent, par trituration d'une trace des deux sels non dissous, on voit la coloration bleue se déclarer très intense.

(1) Treadwel-Goscinny, *Anal. Qualit.*, 1re édit., p. 332.

(2) Si l'absence ou l'insuffisance d'humidité des réactifs empêchait la coloration de se produire, il suffirait pour la provoquer immédiatement de diriger sur leur mélange la vapeur d'eau exhalée par la bouche.

Différenciation de l'action des cyanates et des sulfocyanates sur les sels de cobalt.

Lorsqu'on traite la solution d'un sel de cobalt par du sulfocyanure d'ammonium, une coloration bleue intense se déclare, due à la formation de sulfocyanate double de cobalt. Elle disparait par addition d'eau, réapparait par addition d'alcool. F. F. Morel (1), Vogel (2), Treadwel (3), Wolf (4).

L'alcool amylique, mêlé ou non d'éther, agité avec une telle solution décolorée par l'eau, se colore en bleu.

Les cobalto-cyanates doubles bleus, agités avec de l'alcool amylique et de l'éther, refusent, au contraire, de passer en solution dans ce solvant et de le colorer. La couche surnageante demeure absolument incolore.

Si à ce mélange on ajoute une goutte de solution ferrique très diluée, la coloration ne change pas sensiblement, tandis qu'elle devient rouge sang intense quand cette addition porte sur une liqueur de sulfocobalto-cyanate.

Enfin, quelques gouttes d'acide chlorhydrique, ajoutées à un cobalto-cyanate bleu, détruisant l'acide cyanique, le décolorent, alors que dans les mêmes conditions, le cobalti-sulfocyanate conserve, au contraire, sa couleur.

APPLICATION DE CETTE RÉACTION COLORÉE A LA CARACTÉRISATION DE L'ACIDE CYANIQUE, FORMÉ PAR L'OXYDATION DE QUELQUES SUBSTANCES ORGANIQUES.

GLUCOSE ET AMMONIAQUE.

On oxyde ces deux corps suivant les indications précédemment données. Le sel d'argent, préparé comme il est dit plus haut, eu partant de 30 cc. de liqueur, est trituré dans une capsule avec du chlorure de potassium et de l'acétate de cobalt cristallisés : coloration bleue immédiate, disparaissant par addition d'eau, réapparaissant au contact de l'alcool.

(1) MOREL, *Zeitschr. Anal. Ch.*, t. **16**, p. 251 et TREADWEL, *Anal. Qualit.*, p. 155.

(2) VOGEL, *Ber.*, t. **12**, p. 2314.

(3) TREADWEL, *Zeit. f. Anorg. Ch.*, 1901, p. 105 et *Anal. Qualit.*

(4) WOLF, *Zeit Anal Ch.*, t. **18**, p. 38.

Aldéhyde formique et ammoniaque.

Même mode opératoire, même résultat.

3. Caractérisation de l'acide cyanique par la formation de l'oxyurée aux dépens de son sel d'argent

On peut encore caractériser l'acide cyanique par une autre réaction colorée, non encore utilisée dans ce but.

L'hydroxylurée : $HONH.CO-NH^2$, découverte par Dressler et Stein (1) en faisant réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur le cyanate de potassium, se colore en bleu violet intense sous l'influence du perchlorure de fer.

Le cyanate d'argent est agité quelques instants avec de l'eau contenant un peu de chlorhydrate d'hydroxylamine, la liqueur filtrée prend une coloration bleu-violet au contact du perchlorure de fer. La réaction devient beaucoup plus sensible et permet de reconnaître des traces de cyanate en opérant ainsi qu'il suit :

On broie dans une petite capsule de porcelaine à sec : cyanate d'argent $0^{gr},001$, chlorhydrate d'hydroxylamine $0^{gr},001$. En mouillant la mixture d'une goutte de solution de perchlorure de fer très diluée (solution officinale diluée à 1/25) on voit se développer la coloration bleu-violet.

Application a la caractérisation de l'acide cyanique, formé par oxydation du glucose et de l'ammoniaque

A 30 cc. de liqueur, provenant de l'oxydation du glucose et de l'ammoniaque par le procédé précédemment décrit, on ajoute du nitrate d'argent et le volume d'acide azotique à 1/5 nécessaire pour neutraliser la liqueur, déterminé dans une autre expérience. On essore et lave le précipité sur filtre concave. Le filtre et son enduit sont agités dans un tube à essais avec de l'eau contenant un peu de chlorhydrate d'hydroxylamine. Le filtrat additionné de perchlorure de fer développe avec intensité la coloration bleu-violet caractéristique qui disparaît ensuite.

4. Identification de l'acide cyanique par l'analyse quantitative

Nous avons établi que l'oxydation des substances organiques engendre un corps intermédiaire, produisant spontanément l'urée.

(1) Dressler et Stein, *Lieb. Ann.*, t. 150, p. 242.

Les solutions de protéiques, seuls ou additionnés de glucose, les solutions ammoniacales d'acides aminés, de glycérine ou d'aldéhyde formique qui, après oxydation, renferment peu ou point d'urée, en produisent avec abondance par simple chauffage, tout comme le cyanate d'ammonium dans l'expérience de Woehler :

$$CONH,NH^3 = CO\begin{cases} NH^2 \\ NH^2 \end{cases}$$

Quoiqu'il soit possible de précipiter de ces solutions un sel d'argent, capable de produire l'urée par chauffage avec NH^4Cl et de donner toutes les réactions connues de l'acide cyanique, nous avons cru nécessaire de démontrer indiscutablement son existence par le plus sûr des critériums, l'analyse quantitative, à cause de l'importance de cette synthèse, de ses conséquences et des nombreuses expériences vainement tentées pour la réaliser.

Les conditions, indispensables pour atteindre ce but, exigent l'obtention de l'acide cyanique ou d'un de ses dérivés rigoureusement pur.

Analyse immédiate de l'acide cyanique.

Le cyanate de potassium se dissout dans l'alcool à 80°, bouillant, et en cristallise par refroidissement, ce qui permet de l'obtenir pur. Mais la méthode n'est applicable qu'à de grandes quantités de substance, comme c'est le cas dans la préparation industrielle de ce corps par oxydation du cyanure de potassium.

Pour obtenir le cyanate de plomb, Williams (1) débarrasse le cyanate de potassium du commerce de son carbonate par le nitrate de baryum, puis précipite la liqueur par le nitrate de plomb.

Le sel ainsi formé est peut-être pur (?), en partant du cyanate de potassium pur, mais il ne l'est, certes pas, si on le précipite d'un mélange de sels.

L'isolement, sous forme de sel de plomb pur, de l'acide cyanique n'est réalisable que si l'on peut éliminer complètement au préalable toute substance étrangère, donnant une combinaison plombique insoluble, puisque le cyanate de plomb, décomposable par l'eau chaude, ne peut être purifié par cristallisation.

Ce procédé, d'application restreinte, est, en outre, assez peu sensible. Nous avons, en effet, constaté que l'azotate de plomb ne trouble pas de manière appréciable la solution de cyanate de

(1) Williams, *Zeit. f. Ch.*, 1868, p. 352. — Beilstein, t. 1, p. 1265.

potassium à 1/1000. L'acétate basique de plomb précipite moins incomplètement l'acide cyanique de ses solutions.

Précipitation de l'acide cyanique à l'état de sel d'argent.

La précipitation de l'acide cyanique est moins imparfaite par un sel d'argent que par l'acétate basique de plomb.

Si on introduit quelques gouttes de solution de nitrate d'argent dans la liqueur filtrée, provenant de l'action de l'acétate basique de plomb, sur le cyanate de potassium, on voit apparaître un précipité volumineux de cyanate d'argent.

Préparation du cyanate d'argent pur à l'analyse.

L'action du nitrate d'argent sur nos liqueurs d'oxydation des substances organiques ne conduit pas à du cyanate pur.

De nombreuses expériences furent instituées, soit pour ne précipiter que l'acide cyanique d'un mélange, soit pour trouver les conditions dans lesquelles les matières étrangères ne se formeraient plus.

L'analyse du sel d'argent brut, ainsi obtenu, révéla qu'il était toujours très impur.

		Ag p. 100.	
Matière.	AgCl.	Trouvé.	Théorie.
0,1271	0,1115	66,05	72,00
0,173	0,148	64,4	»
0,123	0,099	60,5	»
0,115	0,089	58,2	»

Ces tentatives n'ayant pas donné de résultat, il ne nous resta plus qu'une ressource : isoler l'acide à l'état de pureté. Longtemps nous nous heurtâmes, pour atteindre ce but, à des difficultés considérables, dues au manque de méthode permettant d'isoler ce corps, inclus en petite quantité dans un mélange.

Cristallisation du cyanate d'argent.

Lorsqu'on place au-dessus de l'acide sulfurique, sous cloche, comme le faisait Woehler, une solution ammoniacale de cyanate d'argent, le gaz disparait et le cyanate cristallise en tablettes, retenant de l'ammoniaque.

En procédant ainsi, il ne nous a pas été possible d'isoler le sel pur. Même insuccès en dissolvant à chaud le produit argentique brut dans de l'eau faiblement ammoniacale.

L'emploi de l'eau pure et de la chaleur nous a donné une

méthode sûre, très simple, permettant d'obtenir, à l'état de sel d'argent pur à l'analyse, de petites quantités d'acide cyanique, mêlé à des substances minérales ou organiques, dans un important volume de solution.

Mode opératoire. — La liqueur résultant de l'oxydation, additionnée de nitrate d'argent, neutralisée *presque* complètement par de l'acide azotique dilué, abandonne un précipité floconneux, qu'on essore et lave à la trompe. Par traitement à l'eau bouillante, une partie de celui-ci se dissout, tandis que l'autre reste insoluble et brunit. Le filtrat laisse apparaître par refroidissement de petits cristaux blancs, chatoyants, caractéristiques au microscope, généralement purs après une seule cristallisation.

Analyse quantitative du cyanate d'argent.

La nouvelle méthode que nous avons instituée repose sur la détermination quantitative du chlorure d'argent et de l'urée, produits simultanément par un même poids de cyanate.

Sous l'influence de la chaleur et du chlorure d'ammonium, une molécule de cyanate d'argent donne une molécule de chlorure d'argent et une molécule d'urée :

$$CONAg + NH^4Cl = AgCl + CO(NH^2)^2$$

Trois à quatre centigrammes d'acide cyanique produisent un poids suffisant de sel d'argent pour l'analyse quantitative de tous les éléments : l'argent étant déterminé à l'état de chlorure, on dose le carbone et l'azote sous forme d'urée.

Expériences préliminaires.

Dosage de l'urée, produite par chauffage du cyanate d'argent et du chlorure d'ammonium à diverses températures et pendant des temps variables.

Milieu réactionnel.	Chauffage. Durée.	Chauffage. Température.	Cyanate poids.	Urée xanthylée poids.	Urée pour 100 de cyanate. Théorie : 40 gr. Trouvé.
	h m		gr	gr	
Eau	1 00	80°	0,0911	0,2265	35,51
—	1 30	80°	0,12795	0,308	34,4
—	4 00	78-80°	0,1055	0,254	34,39
Ammoniaque.	1 00	92-94°	0,1513	0,4175	39,42
— .	1 00	92°	0,1425	0,429	40
— .	1 00	92-96°	0,1196	0,325	38,81
— .	1 00	90-92°	0,122	0,3335	39,05
— .	1 00	90-92°	0,122	0,3335	39,05

Mode opératoire pour l'analyse du cyanate d'argent.

On place au bain d'eau, réglé vers 92°, pendant 1 heure, une fiole conique à bec, lestée d'un collier de plomb, contenant 0gr,10 à 0gr,15 de cyanate d'argent et son poids de chlorure d'ammonium, dissous dans l'ammoniaque. Après 20 minutes de chauffage, on rince les parois avec un peu d'eau distillée, alln d'éviter que des traces de solution n'échappent à l'action de la chaleur. La pellicule de chlorure d'argent délayée dans l'eau acétifiée est reçue sur creuset de Gooch taré; vase et précipité sont lavés avec quantité d'eau suffisante pour obtenir un volume exactement mesuré (50 à 100 cc.). L'urée est dosée sur une partie aliquote (10 à 20 cc.).

Identification de l'acide cyanique, formé par oxydation ammoniacale des substances organiques : glucose, glycérine, protéiques et glucose, glycocolle.

Glucose et ammoniaque.

Proportion des réactifs :

Glucose	1gr
Ammoniaque	10cc
Eau	10cc
MnO^4K pulvérisé	10gr

On ajoute le persel au glucose ammoniacal, par petites portions. L'excès de caméléon est détruit à l'aide de 10 cc. d'ammoniaque.

Volume de filtrat : 100 cc.

A 65 cc. de liqueur, très légèrement acidulée par de l'acide nitrique dilué, en présence de tournesol, on ajoute 2 gr. de nitrate d'argent. Le volumineux précipité obtenu, lavé, est chauffé pendant 20 min. avec 250 cc. d'eau, à l'ébullition. Le filtrat, abandonné 12 heures dans un endroit frais, donne 0gr,13 environ de sel d'argent.

Analyse du cyanate d'argent. — 0gr,1146 de substance et 0gr,15 de chlorure d'ammonium, dissous dans 10 cc. d'ammoniaque, sont chauffés 1 heure, vers 95°.

Volume du filtrat et des eaux de lavage : 50 cc.

Poids du chlorure d'argent : 0gr,1094.

Ag pour 100 gr. de matière, trouvé : 71,84; théorie : 72,00.

Dosage de l'urée :

	Xanthylurée pour 10 cc.	Xanthylurée pour 20 cc.	Urée p. 100 gr. de sel d'Ag. Trouvé.	Théorie.
	gr	gr		
1.....	0,0625	»	38,95	40
2.....	»	0,125	38,95	40

Glycérine et ammoniaque.

Proportion des réactifs :

Glycérine..... 1gr
Ammoniaque à 22° Bé 50cc
MnO^4K pulvérisé..... 10gr

Mode opératoire. — On ajoute le persel à la solution ammoniacale de glycérine dans l'espace de 5 min. Le mélange, encore très coloré, est rendu incolore par quelques gouttesde glycérine à 1/20.

Volume de liqueur : 100 cc.

Préparation du sel d'argent. — 80 cc. de liqueur, additionnés de nitrate d'argent, reçoivent de l'acide acétique dilué, jusqu'à faible réaction acide au tournesol. Le précipité, essoré et lavé, est épuisé par 175 cc. d'eau bouillante.

Poids de sel d'argent, recueilli le lendemain : 0gr,098.

Analyse du sel d'argent. — 0gr,097 de matière sont chauffés 1 heure 30 m. à 90°, après addition de 10 cc. d'ammoniaque et 0gr,10 de NH^4Cl. Le résidu presque sec, délayé dans de l'ac. acétique à 70 0/0, essoré sur creuset de Gooch taré, est lavé avec le même réactif de manière à produire 45 cc. de liqueur, auxquels on ajoute 5 cc. de solution méthylique de xanthydrol à 1/10.

Matière.	AgCl.	Argent. Trouvé.	Théorie.	Uréine.	Urée pour 100 de sel d'argent. Trouvé.	Théorie.
0,097	0,092	71,38	72	0,2656	39,11	40

Protéiques du sang et glucose.

Proportion des réactifs :

Sérum 20cc
MnO^4K pulvérisé..... 74gr
Solution de glucose à 1/10..... 64cc
Eau ajoutée pour rendre fluide..... 50cc

Mode opératoire. — Au mélange de permanganate, sérum et eau, on ajoute goutte à goutte, en agitant, la solution de glucose. Échauffement considérable. Volume du filtrat : 250 cc.

Préparation du cyanate d'argent. — Après neutralisation partielle de la liqueur, au moyen d'acide nitrique dilué à 1/5, addition de nitrate de calcium, filtration, introduction de nitrate d'argent et d'acide nitrique jusqu'à réaction neutre ou à peine acide, on essore et lave le précipité, qu'on traite par l'eau bouillante. La liqueur filtrée se trouble aussitôt en se refroidissant.

Analyse.

			Argent pour 100. de sel.		Urée pour 100 gr. de sel.	
Matière.	AgCl.	Créine.	Trouvé.	Théorie.	Trouvé.	Théorie.
0,1333	0,1265	»	71,52	72	»	»
0,1508	»	0,123	»	»	40	40

Glycocolle et ammoniaque.

Proportion des réactifs :

Glycocolle	1gr
Eau	10cc
Ammoniaque	10cc
MnO^4K pulvérisé	7gr

Mode opératoire. — On introduit en plusieurs fois le permanganate dans la solution ammoniacale de glycocolle et agite avec la tige d'un thermomètre. Dès que la température atteint 50°, on refroidit puis on ajoute de nouvelles doses de persel. On maintient ensuite à 40° jusqu'à décoloration.

Durée totale de l'oxydation : 45 min.

Volume de liqueur : 100 cc.

Préparation du cyanate d'argent. — Comme dans les expériences précédentes.

Analyse.

Matière.	AgCl.	Trouvé Ag pour 100.	Théorie.
0gr,117	0gr,1105	71,14	72

CHAPITRE VI

INFLUENCE DE LA PRÉSENCE D'OXYDE DE CUIVRE SUR LES RENDEMENTS EN ACIDE CYANIQUE ET URÉE, OBTENUS DANS L'OXYDATION PERMANGANIQUE AMMONIACALE DES PRINCIPES NATURELS.

PHÉNOMÈNE DE RÉDUCTION DANS UN MILIEU OXYDANT.

Les principes naturels peuvent produire d'importantes quantités d'acide cyanique et d'urée. Le rendement dépend, dans certaines

limites, du degré d'oxydabilité de la substance dans le milieu considéré, de la puissance du réactif oxydant, de sa concentration, de celle de l'ammoniaque et aussi parfois de la présence de certaines matières minérales, telles que les sels de cuivre, dont l'influence extrêmement nette s'est révélée à nous en oxydant la cellulose en solution cupro-ammoniacale.

1. Oxydation ammoniacale de la dextrine, en présence ou non d'oxyde de cuivre.

Une solution ammoniacale de dextrine oxydée par le permanganate de calcium, ne contient après oxydation que $0^{gr},57$ d'urée pour 100 gr. de dextrine, sans chauffage et $2^{gr},85$ 0/0 après chauffage.

Si on reproduit la même expérience en présence de carbonate de cuivre, le rendement en urée égal à $2^{gr},57$ 0/0 de dextrine dans la liqueur non chauffée s'élève à $21^{gr},85$ 0/0 après chauffage.

Proportion des réactifs :

A. — *Oxydation sans cuivre.*

Dextrine	$0^{gr},5$
Ammoniaque à 22°	10^{cc}
Permanganate de calcium cristallisé	6^{gr}

B. — *Oxydation avec cuivre.*

Dextrine	$0^{gr},5$
Ammoniaque	10^{cc}
Permanganate de calcium cristallisé	6^{gr}
Carbonate de cuivre précipité	1^{gr}

Mode opératoire. — Aux deux solutions de glucose ammoniacal, avec ou sans cuivre, on ajoute par petites portions le permanganate, on essore, lave le peroxyde et complète le volume de liqueur à 100 cc.

Dosage de l'urée. — A 10 cc. de chacune des liqueurs provenant des expériences A et B, non chauffées ou chauffées 1 heure vers 95°, dans le même bain, on ajoute 20 cc. d'acide acétique cristallisable et $1^{cc},5$ de xanthydrol méthylique à 1/10.

La xanthyl-urée, lavée à l'ammoniaque (expérience avec cuivre) à l'eau et à l'alcool est recueillie et dosée comme à l'ordinaire.

EXPÉRIENCE A SANS CUIVRE.

Xanthylurée pour 10 cc.		Urée pour 100 gr. de dextrine formée.		
Avant chauffage.	Après chauffage.	Avant chauffage.	Après chauffage.	Pendant le chauffage.
0gr,002	»	0gr,57	»	»
»	0gr,01	»	2gr,85	2gr,28

EXPÉRIENCE B AVEC CUIVRE.

0gr,009	»	2gr,57	»	»
»	0gr,0765	»	21gr,85	19gr,28

2. OXYDATION CUPRO-AMMONIACALE DE L'AMIDON.

Mêmes proportions que pour la dextrine, même mode opératoire.

Xantylurée pour 10 cc.		Urée pour 100 gr. d'amidon.	
Avant chauffage.	Après chauffage.	Avant chauffage.	Après chauffage.
0gr,007	»	2gr	»
»	0gr,085	»	24gr,28

3. OXYDATION CUPRO-AMMONIACALE DE LA CELLULOSE.

Proportion des réactifs :

Coton hydrophile	0gr,5
Ammoniaque à 22°	20cc
Carbonate de cuivre pur précipité	1gr
Permanganate de calcium	6

Mode opératoire. — A la solution cupro-ammoniacale de cellulose, agitée avec un thermomètre, on ajoute le permanganate par portions de 1 gr. d'abord (quatre), puis de 2 gr. (une) de manière que la température ne dépasse pas 40°. Dès la première addition du persel, la liqueur s'épaissit en une masse gluante de couleur vert-brun, puis se liquéfie par agitation.

Durée de l'expérience : 30 minutes.

Volume du filtrat et des eaux de lavage : 100 cc.

Xanthylurée pour 10 cc.		Urée pour 100 gr. de cellulose.	
Avant chauffage.	Après chauffage.	Avant chauffage.	Après chauffage.
0gr,003	»	0gr,85	»
»	0gr,066	»	18gr,85

Lorsqu'on verse l'acide acétique dans la liqueur provenant du chauffage, on constate un curieux phénomène : *elle se trouble et dépose un précipité blanc de sel cuivreux, dû à l'action réductrice d'une substance formée pendant l'oxydation de la cellulose.*

4. Oxydation cupro-ammoniacale de la caséine.

A. — *Par le permanganate calcique.*

Proportion des réactifs :

Caséine, pure du lait de vache	0gr,5
Ammoniaque à 22°	10cc
Eau	10
Carbonate de cuivre	1gr
Permanganate de calcium	8

La solution cupro-ammoniacale de caséine, agitée avec un thermomètre, reçoit le persel par portions de 1 gr. (trois) puis de 3 gr. (une) et enfin de 2 gr. (une).

Variation de la température : 20° à 60°.

Durée d'introduction du réactif : 30 minutes.

Volume du filtrat et des eaux de lavage : 100 cc.

Xanthylurée pour 10 cc.		Urée pour 100 gr. de caséine.	
Avant chauffage.	Après chauffage.	Avant chauffage.	Après chauffage.
0gr,0145	»	4gr,1	»
»	0gr,07	»	20gr

B. — *Par le permanganate de potassium.*

Proportion des réactifs :

Caséine	1gr
Ammoniaque à 22°	50cc
Carbonate de cuivre	1gr
MnO^4K pulvérisé	15

Température maximum prise par le mélange : 57°.

Durée de l'expérience : 1 heure.

Volume de liqueur : 100 cc.

Xanthylurée pour 10 cc.		Urée pour 100 gr. de caséine.		
Avant chauffage.	Après chauffage.	Avant chauffage.	Après chauffage.	Pendant le chauffage.
0gr,025	»	3gr,57	»	»
»	0gr,1765	»	25gr,21	21gr,64

La liqueur a été chauffée 1 heure vers 95°, en présence de chlorure d'ammonium.

CHAPITRE VII

APTITUDE DES HYDRATES DE CARBONE A ENGENDRER L'ACIDE CYANIQUE ET L'URÉE PAR OXYDATION PERMANGANIQUE, EN MILIEU AMMONIACAL CONCENTRÉ.

L'urée prend naissance lorsqu'on oxyde des solutions contenant autant de glucose que de sang (1gr,50 par litre) et des doses d'ammoniaque, comparables ou inférieures à celles de l'organisme (0gr,10 à 0gr,01 par litre).

La quantité de glucose étant dans ces expériences bien supérieure à celle de l'ammoniaque, qu'arrive-t-il lorsqu'on brûle, au contraire, des traces de glucose en milieu fortement ammoniacal?

Les expériences citées nous ont révélé l'existence probable d'une relation entre la glycogenèse et l'uréogenèse, celles qui suivent conduisent à considérer l'aldéhyde formique et l'acide cyanhydrique comme termes intermédiaires, instables, précurseurs de l'urée et, par conséquent à rapprocher la formation de ce corps de la synthèse des principes naturels chez les végétaux.

I. — L'OXYDATION DE TRÈS PETITES QUANTITÉS DE GLUCOSE, AU SEIN DE L'AMMONIAQUE CONCENTRÉE, ENGENDRE DES PROPORTIONS CONSIDÉRABLES D'ACIDE CYANIQUE ET D'URÉE.

Après tautomérisation par la chaleur du cyanate d'ammonium, le rendement en urée peut dépasser 70 0/0 du glucose mis en expérience. Une molécule de glucose est susceptible de donner plus de deux molécules d'urée.

A. — *Oxydation de 0gr,025 de glucose, obtention de 65 gr. d'urée pour 100 de glucose.*

Proportion des réactifs:

Solution de glucose à 1/200, dans l'ammoniaque à 22° ..	4cc
D'où glucose.....	0gr,25
Chlorure d'ammonium.....	1,5
Permanganate de potassium pulvérisé	1,3

Mode opératoire. — Dans plusieurs tubes à essais de 200 mm. de longueur et de 20 mm. de diamètre munis de bec, contenant chacun le chlorure d'ammonium dissous dans la solution de glucose, on introduit, en une fois, le persel et on agite avec la tige d'un thermomètre. La réaction, assez vive, se déclare bientôt, elle soulève le mélange et porte la température vers 60°. En quelques instants, le permanganate subit la destruction totale.

Dosage de l'urée dans le mélange non chauffé. — Le produit de la réaction, délayé dans 5 cc. d'eau, est porté sur filtre sans pli; l'iutérieur du tube et le précipité manganique sont lavés à l'aide de 22 cc. d'acide acétique. Le filtrat incolore reçoit ensuite 1cc,5 de xanthydrol méthylique.

Xanthyl-urée, recueillie le lendemain, successivement lavée à l'acide acétique à 50 0/0, à l'eau froide, à l'eau chaude, à l'alcool et séchée : 0gr,0055, d'où urée pour cent de glucose :

$$\frac{0,0055 \times 100}{7 \times 0,025} = 3^{gr},14$$

Dosage de l'urée dans le mélange chauffé 1 heure vers 95°. — Après avoir taré les tubes, on les plonge dans un bain d'eau, chauffé vers 95°. Un bouillonnement assez vif soulève la masse et la ferait jaillir hors des vases, si leur capacité était plus faible que celle indiquée. Lorsque la mixture ne se boursoufle plus, on lave la paroi intérieure avec 5 cc. d'eau, agite et abandonne les tubes dans le bain pendant 1 heure.

Après avoir rétabli avec de l'eau les poids primitifs, on essore, lave vases et précipités avec 22 cc. d'acide acétique, pour ajouter finalement au filtrat incolore 2 cc. de xanthydrol méthylique.

L'uréine est recueillie le lendemain et lavée comme il a été dit ci-dessus.

	Xanthylurée pour 25 milligr. de glucose.		Urée pour 100 gr. de glucose.			2 mol.-gr. d'urée × 100 / 1 mol.-gr. de glucose. Théorie.
	Avant chauffage.	Après chauffage.	Avant chauffage.	Après chauffage.	Pendant le chauffage.	
1...	0gr,0055	»	3gr,14	»	»	»
2...	»	0,114	»	65,1	61,96	66,66
3...	»	0,114	»	65,1	61,96	66,66
4...	»	0,115	»	65,7	62,56	66,66

B. — *Oxydation de 0gr,02 de glucose, obtention de 70 gr. d'urée pour 100 de glucose.*

Proportion des réactifs :

Solution de glucose à 1/200, dans l'ammoniaque à 22°..	4cc
D'où glucose.....	0gr,02
Chlorure d'ammonium.....	2
Permanganate de potassium pulvérisé	1,50

Mode opératoire. — Comme dans la précédente expérience.

Dosage de l'urée dans le mélange chauffé 1 heure à 95°. — A la mixture refroidie, on ajoute 5 cc. d'acide acétique, agite, filtre puis lave finalement vase, précipité et filtre à l'aide d'acide acétique pur, d'abord (10 cc.), puis étendu du 1/3 de son volume d'eau (15 cc.). Le filtrat incolore, qui occupe un volume de 30 cc. reçoit 1cc,5 de xanthydrol méthylique.

	Xanthylurée pour 0gr,02 de glucose.	Urée pour 100 gr. de glucose.	2 mol.-gr. d'urée × 100 / 1 mol.-gr. de glucose. Théorie.
	gr		
1.....	0,095	67,8	66,6
2.....	0,095	67,8	66,6
3.....	0,098	70	66,6

C. — *Oxydation de 1 centigramme de glucose, obtention de 71 gr. d'urée pour 100 de glucose.*

Proportion des réactifs :

Solution de glucose à 1/1000 dans l'ammoniaque à 22°..	10cc
Chlorure d'ammonium.....	2gr
Permanganate de potassium pulvérisé	1,5

Mode opératoire. — Comme le précédent.

	Xanthylurée pour 0gr,01 de glucose.	Urée pour 100 gr. de glucose.	2 mol.-gr. d'urée × 100 / 1 mol.-gr. de glucose. Théorie.
	gr		
1.....	0,047	67	66,6
2.....	0,048	68	»
3.....	0,050	71	»
4.....	0,050	71	»
5.....	0,0495	70	»

II. — L'OXYDATION DE TRÈS PETITES QUANTITÉS D'AMIDON, D'INULINE, OU DE CELLULOSE, EN MILIEU AMMONIACAL CONCENTRÉ, ET EN PRÉSENCE D'OXYDE DE CUIVRE, ENGENDRE DES QUANTITÉS CONSIDÉRABLES D'ACIDE CYANIQUE ET D'URÉE.

Après tautomérisation du cyanate d'ammonium par la chaleur, le rendement en urée est compris entre 50 et 70 0/0 de la substance soumise à l'oxydation.

Oxydation de la cellulose en solution cupro-ammoniacale.

Solution cuproammoniacale de cellulose.	Papier à filtrer pour analyse	0gr,15
	Ammoniaque à 22°	150cc
	Carbonate de cuivre précipité	1gr

Permanganate de potassium pulvérisé..	1,50
Chlorure d'ammonium	2

Mode opératoire. — Dans de larges tubes à essais, munis de bec, contenant le permanganate et 10 cc. de liqueur à oxyder, on ajoute en triturant avec une baguette de verre et par petites portions, le chlorure d'ammonium. Le tout est placé au bain-marie pendant quelques minutes jusqu'à cessation de bouillonnement de la mixture. Après rinçage des parois des tubes avec 2 cc. d'eau, chauffage au bain-marie 1 heure vers 92°, on ajoute 10 cc. d'acide acétique et refroidit dans un mélange de glace et de sel, pour précipiter la majeure partie des chlorures. Essorage et lavage avec 17 cc. d'acide acétique et 2 cc. d'eau.

Le filtrat, traité par 1cc,5 de xanthydrol-méthylique, abandonne la xanthylurée que l'on recueille et pèse le lendemain.

	Xanthylurée pour 0gr,01 de cellulose.	Urée pour 100 gr. de cellulose.
	gr	
1.....	0,048	68,57
2.....	0,0485	69,2
3.....	0,0490	70

Oxydation permanganique de l'inuline en solution cupro-ammoniacale.

En opérant comme pour la cellulose, on trouve :

	Xanthylurée.	Urée pour 100 gr. d'inuline.
	gr	
1.....	0,038	54,2
2.....	0,038	54,2

CHAPITRE VIII

APTITUDE DE L'ALDÉHYDE FORMIQUE A ENGENDRER L'ACIDE CYANIQUE ET L'URÉE PAR OXYDATION, EN PRÉSENCE D'AMMONIAQUE.

1. LE RENDEMENT EN URÉE ATTEINT DES VALEURS BIEN PLUS ÉLEVÉES QUE DANS L'OXYDATION AMMONIACALE DU GLUCOSE, LORSQU'ON OXYDE LE PLUS SIMPLE DES HYDRATES DE CARBONE, L'ALDÉHYDE FORMIQUE OU SON DÉRIVÉ AMMONIACAL L'UROTROPINE.

100 parties de CH^2O peuvent produire 140 parties d'urée, après tautomérisation du cyanate d'ammonium.

Dans de larges tubes à essais, munis de bec contenant 10 cc. de solution de polyoxyméthylène à 1/1000 dans l'ammoniaque concentrée, on introduit 2 gr. de chlorure d'ammonium et 1gr,5 de MnO^4K pulvérisé. On triture à l'aide de la tige d'un thermomètre. Après destruction du permanganate, on chauffe avec précaution au bain-marie à 95° pour chasser une partie de l'ammoniaque et éviter le soulèvement ultérieur de la masse. Quand la matière s'est affaissée, après avoir bouillonné quelques instants, on rince la paroi du vase avec 2 cc. d'eau puis on abandonne 1 heure au bain-marie vers 92-95°.

On mélange ensuite avec 10 cc. d'acide acétique, refroidit pour faire déposer les chlorures, essore et lave avec 17 cc. d'acide acétique et 2 cc. d'eau.

Le filtrat, additionné de 1gr,5 de xanthydrol méthylique, dépose la xanthylurée que l'on recueille le lendemain.

Xanthylurée pour 0gr,01 de CH^2O.	Urée pour 100 gr. de CH^2O.
gr	gr
0,096	137,1
0,096	137,1
0,0985	140,7

Dans des conditions expérimentales semblables, l'oxydation de l'hexaméthylènetétramine a donné les résultats suivants :

Xanthylurée pour 0gr,0077 d'urotropine.		Urée pour 100 gr. d'urotropine.	
Avant chauffage.	Après chauffage.	Avant chauffage.	Après chauffage.
0	»	0	»
»	0,066	»	122
»	0,067	»	124
»	0,065	»	120
»	0,064	»	118
»	0,065	»	120

2. Le mécanisme de la formation artificielle de l'urée par oxydation et la synthèse des principes naturels chez les végétaux.

L'extraordinaire aptitude de l'aldéhyde formique à engendrer l'acide cyanique et l'urée, jointe à d'autres observations, nous suggère l'hypothèse que ce corps doit précéder l'urée dans l'oxydation artificielle des hydrates de carbone en présence de l'ammoniaque.

Sans préjuger ce qui se passe dans l'organisme, il est cependant permis de constater combien cette hypothèse s'écarte de la théorie actuelle de l'uréogenèse qui voit un précurseur de l'urée dans l'acide carbonique, substance incombustible, incapable de participer directement sous cet état à la synthèse des principes naturels. Les expériences qui précèdent nous amènent au contraire à faire dériver l'urée d'un corps combustible, dont l'activité chimique et la puissance synthétique sont incomparables : l'aldéhyde formique, premier terme supposé de l'assimilation chlorophyllienne.

Entre l'aldéhyde formique présumé et l'acide cyanique découvert et saisi par nous dans les produits d'oxydation des substances organiques, se place nécessairement une autre substance transitoire, fort répandue chez les végétaux : l'acide cyanhydrique. Tandis que la théorie de l'origine carbonique de l'urée est sans lien chimique visible avec le mécanisme de la nutrition, l'hypothèse de son origine formaldéhydique établit, au contraire, une étroite relation entre la genèse de ce corps et celle des principes naturels.

Les deux corps qui, isolément ou ensemble, ont permis de réaliser les synthèses des matières sucrées, des acides aminés, des bases xanthiques et puriques... paraissent être ceux-là même qui précèdent la formation de l'urée dans l'oxydation artificielle des principes naturels :

$$CH^2O \xrightarrow{+NH^3\ +O} CHN \xrightarrow{+O} CONH \xrightarrow{+NH^3} CO(NH^2)^2$$

(Laboratoire de chimie organique. Faculté des Sciences de Lille.)

BIBLIOGRAPHIE

Précis de Chimie Industrielle; par **Pierre CARRÉ**, Docteur ès Sciences, Professeur à l'Ecole des Hautes Études Commerciales, 1 volume de 1009 pages, avec 220 figures; J. B. Baillère et Fils, 1921 (Troisième édition).

La 2e édition de cet ouvrage date de 1918. Son épuisement rapide et la publication de la 3e édition témoignent du succès mérité du Précis de Chimie Industrielle de M. Pierre Carré. Il ne s'agit pas d'une simple réimpression, c'est presque un livre nouveau tant la mise à jour en a été faite avec soin. C'est ainsi que la question des gaz asphyxiants est exposée d'une manière assez développée dans un chapitre nouveau. On peut dire que ce chapitre constitue le meilleur résumé actuel qu'un chimiste ait à lire pour se mettre au courant de ce récent moyen de combat. Il n'y a rien à ajouter à ce qui a été dit à propos des éditions précédentes. on y retrouvera les qualités qui en ont assuré la réussite. Les additions et les heureuses modifications apportées par l'auteur contribueront puissamment au succès de cette 3e édition.

P. LORIETTE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 FÉVRIER 1921.

Présidence de M. G. ANDRÉ, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. C. M. MACKALL, 1, rue de Fleurus, Paris, 6e, présenté par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

Sont nommés membres non résidants :

M. le Dr Alexandre JONESCO, chef de travaux, rue Deparateanu, 18, à Bucarest (Roumanie);

M. le Dr Constantin KOLLO, assistant, calea Grivitei, 74, à Bucarest (Roumanie), présentés par MM. MINOVICI et FOURNEAU.

M. le Dr J. BABOROVSKY, professeur de chimie à l'École polytechnique tchèque de Brno;

M. le Dr R. VONDRACEK, professeur de métallurgie à l'École polytechnique tchèque de Brno;

M. le Dr F. DUCHACEK, professeur de la chimie des fermentations à l'École polytechnique tchèque de Brno;

M. le Dr F. PLZAK, professeur de chimie à l'Université tchèque de Prague;

M. l'ingénieur J. BURDA, préparateur de chimie à l'École polytechnique tchèque de Prague;

M. le Dr A. JILEK, préparateur à l'École polytechnique tchèque de Prague;

M. le Dr V. SKOLA, préparateur à l'École polytechnique tchèque et adjoint à la station sucrière de Prague;

M. F. WALD, professeur de chimie et de métallurgie à l'Ecole polytechnique tchèque de Prague;

M. le Dr F. JIRSA, préparateur à l'École polytechnique tchèque de Prague;

M. l'ingénieur B. KABELAC, préparateur à l'École polytechnique tchèque de Prague.

M. Charles Stanley GIBSON, M. A. (Camb.), professeur de chimie à l'Université de Londres, the Medical School, Guy's Hospital, Londres, S. E. 1.

M. Bernardo ODDO, professeur à l'Institut de chimie pharmaceutique de l'Université de Cagliari (Sardaigne).

Sont proposés pour être membres résidants :

M. BLAIZOT, ingénieur-chimiste, 11, rue Daniel-Stern, à Paris, présenté par MM. CARRÉ et MARQUIS.

M. Hervé de POMMEREAU, 65, rue des Belles-Feuilles, à Paris, présenté par MM. CARRÉ et MARQUIS.

M. LEROIDE, chef des travaux de Chimie analytique à l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris, présenté par MM. HALLER et COPAUX.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. Alfred MARCUS, étudiant en chimie, 24, rue Ernest-Renan, à Besançon, présenté par M. et Mme MARTINET.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les Vernis, de Ch. Coffignier, préface de M. Haller (J. B. Baillière et fils, éditeur).

Un pli cacheté a été déposé à la date du 24 février 1921 par M. Raymond DELABY.

M. le Président salue M. le professeur Martiniano Leguizamón PONDAL, de l'Université de Buenos-Ayres, vice-président de l'Asociación quimica Argentina, présent à la séance, et le remercie de la contribution généreuse des chimistes argentins à la souscription Gerhardt.

M. le professeur PONDAL répond par quelques paroles aimables et dépose sur le Bureau la lettre suivante du président de l'Asociación quimica Argentina.

Distinguido señor,

Con motivo del viaje a Europa de nuestro vice-presidente, Prof. Dr. Martiniano Leguizamón Pondal, la Asociación Quimica

Argentina que presido ha resuelto encargarle de las gestiones y actos tendentes a acercar aun mas los vínculos que esa Sociedad de su digna presidencia mantiene con la nuestra desde hace ya algun tempo.

Al hacer votos por el creciente progreso de esa Asociación y por su ventura personal, me es grato presentarle las seguridades de mi consideración mas distinguida.

ATILIO A. BADO, *président*.

M. le Président donne lecture des lettres par lesquelles MM. J. A. LE BEL, SÖRENSEN, MOURELO, A. PICTET et Sir W. POPE expriment leurs remerciements à l'occasion de leur nomination de membres d'honneur de la Société chimique de France.

Sur les oxydes inférieurs du titane.

M. Maurice BILLY a repris la réduction de l'anhydride titanique par l'hydrogène en opérant de 900° à 1750°, il a toujours obtenu un oxyde de composition voisine de Ti^3O^5.

Il explique la formation de Ti^2O^3 obtenu par Friedel et Guérin (action de H chargé de $TiCl^4$ sur TiO^2) par la formation de titane ($TiCl^4 + H = 4HCl + Ti$; Bachran 1911) réagissant sur TiO^2 pour donner Ti^2O^3 ($6TiO^2 + 2Ti = 4Ti^2O^3$).

La réduction de Ti^2O^3 par Mg donne $MgO + TiO$ sans former de TiO^3Mg comme dans l'expérience de Winkler. Le zinc ne réduit pas TiO^2 malgré la coloration bleue de l'oxyde obtenu.

A l'occasion de la communication de M. Billy, M. CARTERET expose ce qui suit :

Le titane est aujourd'hui un produit industriel de grande importance par les emplois tant de ses sels que de ses alliages. Il est cher, parce qu'il est le plus souvent extrait du rutile (7 à 10 fr. le kilo). Cependant il existe quelques procédés de traitement des ilménites, minerai abondant et bon marché (0 fr. 25 à 0 fr. 30 le kilo à 50 0/0 de TiO^2), par attaque soit au bisulfate soit à l'acide sulfurique.

Ces procédés ont de gros inconvénients : la perte du fer et des sous-produits et la manipulation de produits et solutions en volumes considérables.

En collaboration avec M. Maurice DEVAUX, ingénieur-conseil, et devant l'impossibilité d'une séparation pratique des éléments de l'ilménite par voie électromécanique, nous avons étudié et mis au

point un procédé industriel permettant l'obtention des sels quasi-purs de titane, avec récupération des sous-produits, et cela par la chloruration.

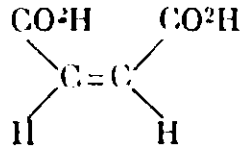
Le procédé est rendu *économique* par une série de récupérations qui en font un procédé *cyclique*.

Remarques sur les méthodes utilisées pour déterminer la configuration des isomères éthyléniques.

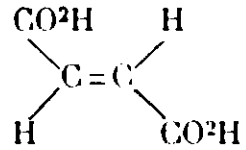
M. Ch. Dufraisse rappelle les difficultés auxquelles se sont heurtés les chimistes quand ils ont voulu déterminer la configuration dans l'espace des isomères éthyléniques.

Il est établi de la manière la plus nette que les isomères éthyléniques donnent lieu à des réactions, tantôt normales, c'est-à-dire en accord avec les théories stéréochimiques, tantôt anormales; mais l'auteur fait observer que, contrairement à une opinion très répandue, on ne possède aucun moyen de reconnaître si une réaction se produit d'une manière normale ou anormale.

Par suite, le choix d'une réaction déterminée comme réaction normale est absolument conventionnel. Il est conventionnel d'admettre, par exemple, que l'élimination d'une molécule d'eau avec formation d'anhydride se fera plus facilement entre des carboxyles rapprochés dans l'espace (isomère cis) :



qu'entre des carboxyles éloignés (isomère trans) :



A l'heure actuelle on a autant de chances d'être dans le vrai en affirmant exactement le contraire.

Un mémoire détaillé sera présenté à la Rédaction du *Bulletin*.

L'auteur résume ses conclusions dans les quatre propositions suivantes :

1° Les différences de configurations de deux isomères éthyléniques A et B créent sûrement entre eux une inégalité dans leur aptitude à subir une réaction donnée;

2° Aucune loi générale ne permet de prévoir avec certitude le sens de cette inégalité. On ne connaît que des règles empiriques sans portée générale ;

3° Dans l'état actuel de nos connaissances, aucune réaction chimique ne peut permettre de fixer la configuration. En particulier, la formation d'un anhydride n'offre pas plus de garanties que les autres réactions ;

4° En attendant la découverte d'un procédé d'investigation qui soit à l'abri des critiques, il semble préférable, pour éviter la confusion, de renoncer à toute désignation de configuration.

Sur les iodamidines.

MM. J. Bougault et P. Robin ont fait agir l'anhydride acétique sur la benziodamidine $C^6H^5.CN^2H^2I$. Ils ont obtenu un composé fondant à 135°, décomposable par l'eau en donnant de l'iode, de l'iodate et de l'acétate de benzamidine. Se basant sur l'analyse et les propriétés de ce corps, ils lui attribuent la formule $C^6H^5.CN^2HI^2.(CH^3.CO)^2O$, qui en fait une combinaison moléculaire de benzdiiodamidine et d'anhydride acétique.

La benziodamidine se comporte dans toutes ses réactions comme un générateur d'acide hypoiodeux. C'est ainsi qu'elle donne : avec l'antipyrine, de l'iodantipyrine; avec la vanilline, de l'iodovanilline; avec le thymol, de l'iodothymol, etc.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 12 JANVIER 1921.

Présidence de M. Rivals.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La parole est donnée à M. Margaillan pour une conférence sur : *Concentration en ions H et acidité. Modes de mesure. Théories et applications.*

Cette conférence constitue un exposé critique des méthodes employées pour mesurer l'acidité des solutions. Le terme *d'acidité* est par lui-même assez vague; il peut désigner, si l'on veut, le nombre de molécules-grammes de monoacide qui demandent pour être neutralisées la même quantité de soude que le milieu étudié;

mais l'exemple de l'acide phosphorique montre que le choix de l'indicateur coloré à une importance primordiale.

Au surplus, l'addition de soude à un milieu acide change graduellement l'état du milieu. On mesure donc ainsi une *acidité potentielle* (l'indicateur coloré choisi fixant une origine à ces potentiels).

La théorie des ions nous donne une idée d'une *acidité actuelle* mesurée par la concentration de la solution en ions hydrogène. Il reste à transporter cette notion de la théorie dans la pratique. Les méthodes basées sur l'hydrolyse du saccharose, de l'acétate de méthyle, de l'éther diazoacétique montrent un accord satisfaisant dans l'ensemble avec les méthodes de conductibilité. Cette dernière méthode, à la faveur de quelques hypothèses, nous permet d'étudier l'état de quelques solutions aqueuses d'acides purs ou partiellement neutralisées par la soude et d'établir toute une gamme de milieux types de concentrations déterminées en ions H.

La théorie des piles de concentration nous donne alors un moyen sinon commode, du moins très satisfaisant, pour déterminer la teneur en ions H d'un milieu, *même complexe*. Bien des objections peuvent être faites à cette méthode; mais on peut lever expérimentalement beaucoup d'entre elles et rendre cette méthode vraiment pratique pour l'appliquer directement au dosage de l'acidité des vins, des tannins, etc... (liquides fortement colorés).

Comme auxiliaire à la théorie des indicateurs colorés, cette méthode a permis de dresser un tableau des zones de virage des indicateurs qui permet d'utiliser ces indicateurs colorimétriquement dans leur zone de virage. Une étude minutieuse montre ce que l'on peut attendre des indicateurs colorés dans chaque cas particulier. C'est ainsi qu'il est vain de chercher un indicateur pour la troisième fonction acide de l'acide phosphorique, analogue à la phtaléine ou l'hélianthine pour les deux fonctions précédentes. Cette méthode colorimétrique trop peu connue sera la méthode de choix des biologistes.

Mais, si la méthode électrométrique nous permet de mesurer l'acidité actuelle, elle nous permet aussi de mesurer l'acidité potentielle en opérant en milieu variable.

Avec la notation actuelle, l'acidité statique de l'eau serait $10^{-7,07}$ à 18°. Or le type de la *neutralité* pour nous est l'eau. Pourquoi ne pas prendre l'expression : $\sigma = (H) - (OH)$, qui se confond pratiquement avec (H) dès que le milieu est un peu acide puisque (H) (OH) = W, et qui a l'avantage de donner $\sigma = 0$ pour l'eau pure.

Aucune observation n'ayant été formulée, le président M. Rivals remercie le conférencier de son intéressante causerie et la séance est levée à 19 heures.

SÉANCE DU 15 FÉVRIER 1921.

Présidence de M. RIVALS.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La parole est donnée à M. TIAN.

M. Tian fait une communication sur l'*hydrolyse lente des sels.*

L'hydrolyse des sels étant une réaction réalisée entre ions devrait se produire toujours avec une vitesse extrêmement grande pratiquement infinie. Or il y a de nombreux exemples d'hydrolyse très lente des sels : ce sont ceux pour lesquels un des produits formés (acide ou hydrate) donne une solution colloïdale.

Wagner a émis en 1913 une théorie générale expliquant ces réactions anormales et les reliant aux phénomènes d'adsorption dûs aux colloïdes. M. Tian montre d'abord que la théorie de Wagner ne peut être acceptée étant contraire aux faits d'expérience et il propose la suivante (1).

L'hydrolyse d'un sel dont l'acide ou la base est peu soluble serait une réaction limitée non seulement par la réaction inverse réalisée entre les ions présents dans la phase liquide (rétrogradation normale), mais encore par une deuxième réaction, également inverse, mais effectuée aux dépens de la phase solide formée avec une vitesse croissant avec la surface de cette phase. Lorsque, par suite de l'évolution plus ou moins rapide de la solution colloïdale, les granules se réunissent spontanément pour donner des particules plus grosses, la surface de la phase solide diminue et, avec elle, la vitesse de cette *rétrogradation complémentaire.* Il en résulte ainsi une accentuation de l'hydrolyse qui peut s'effectuer très lentement.

Les expériences décrites par M. Tian confirment parfaitement cette théorie.

Aucune observation n'ayant été formulée, le président M. Rivals remercie le conférencier de son intéressante causerie et la séance est levée à 19 h. 15.

(1) Association française pour l'avancement des Sciences. Congrès de Strasbourg, août 1920.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 20. — Sur l'étude générale de la catalyse; par M. Marcel GUIGHARD.

(24.2.1921)

I. — Alors que la statique chimique est arrivée au degré de perfection que l'on sait, l'étude des vitesses de réaction de la catalyse, surtout en milieu hétérogène n'est pas entièrement sortie de la phase empirique.

Dans l'étude de la catalyse gaz-solide, la principale difficulté est dans la détermination du temps de contact du gaz et du solide.

On opère habituellement par la méthode du courant gazeux, en tube vertical, assurant un tassement uniforme dans toute la section occupée par le solide. L'agitation se trouve régularisée par le déplacement du gaz dans le courant.

Mais on ne connait en somme que la *durée du contact possible* qui est le temps que met, par exemple, l'unité de volume de gaz pour franchir l'espace occupé par l'unité de poids du catalyseur.

Il convient de noter d'ailleurs, que l'espace utile à connaître est le volume des vides entre les grains du catalyseur; la grandeur de ces vides déterminant le débit du gaz au passage à travers le catalyseur. Si les grains ne sont pas des sphères toutes égales, il convient de déterminer directement le volume des vides.

Le choix de grains à peu près uniformes n'est qu'un moyen approché de rendre les expériences comparables.

Dans de telles expériences, on vérifie, entre autres choses, que la *vitesse moyenne* de la réaction croit quand le débit gazeux augmente, c'est-à-dire lorsqu'on ne cherche à atteindre que de faibles concentrations en volume de la substance produite, ce qui tient à ce que la *vitesse* de réaction est plus grande lorsqu'on est près du début de la réaction.

Au prix d'un nombre considérable d'expériences on peut, en se plaçant dans les conditions les plus comparables, chercher le meilleur catalyseur d'une synthèse déterminée (1).

(1) Ainsi avons-nous fait dans notre travail sur la synthèse de l'ammoniac : *Contribution à l'Etude de la synthèse directe de l'ammoniac par catalyse*

II. — La lecture des travaux concernant la catalyse hétérogène montre qu'ils ne sont pas dirigés par un guide théorique certain. Les expressions imprécises de support, d'activeur, de poison du catalyseur et les mécanismes hypothétiques, parfois même peu vraisemblables que l'on imagine, masquent à peine la pauvreté relative de nos connaissances.

Cette partie de la science est actuellement caractérisée par l'absence fréquente d'explication et de prévision des phénomènes.

Or la théorie doit avoir ici comme ailleurs des faits pour point de départ et pour point d'arrivée.

Les faits qu'il serait nécessaire de grouper doivent être recherchés sur un programme ayant pour base l'énumération des facteurs indépendants, leur mesure et la détermination de l'action de chacun d'eux sur le phénomène total.

Un tel programme, laissant de côté le point de vue de la synthèse retiendrait l'attention uniquement sur les phénomènes élémentaires qui se passent au contact du solide ou dans son voisinage.

A ce point de vue, on peut signaler les études suivantes qui semblent particulièrement indiquées.

a) L'étude de la vitesse de *diffusion* des gaz les uns dans les autres est peu avancée.

b) L'étude de la vitesse de *diffusion* des gaz dans les solides, particulièrement dans les métaux, n'a été l'objet que d'un petit nombre de recherches.

c) L'étude de la *surface des solides* comprend plusieurs parties.

D'abord, la *nature* de la surface peut varier, si la substance à laquelle elle appartient subit elle-même des changements allotropiques réversibles, comme cela arrive à certains métaux, irréversibles comme cela arrive à certains oxydes. Ces transformations atteignent le solide dans toute sa masse. Elles peuvent donc être caractérisées; assez souvent, elles sont connues.

d) La nature de la surface peut aussi changer par la formation d'un composé favorable ou défavorable. Ces réactions chimiques et ces formations de dérivés qui sont loin d'être tous isolés méritent de nouvelles recherches systématiques.

e) La *grandeur* de la *surface* des poudres, non mesurable,

sous pression, par MM. Guichard, Vavon, Cornec, Cantagrel, Stevenson, Apard, Bourdiol. — *Bulletin de la Soc. d'encourag. pour l'industrie nationale*, février 1920. — Depuis la publication de notre travail, M. Fréjacques a présenté à la Faculté des sciences de Paris (juin 1920) une thèse sur cet intéressant sujet.

semble pouvoir être repérée, et ses variations constatées, par le phénomène statique de l'*adsorbtion*.

f) Enfin, la *grosseur des grains* n'est sans doute pas indifférente et, à surface égale, le rapport entre la surface et le volume peut intervenir dans la vitesse de réaction.

Pour conclure, le meilleur moyen de faire progresser l'étude de la catalyse semble être précisément de ne pas faire de catalyse, mais bien plutôt d'étudier indépendamment les phénomènes élémentaires dont l'intervention est probable.

Non seulement la prévision dans le domaine des vitesses de réactions s'en trouverait améliorée, mais l'explication, le mécanisme que l'on rapporte arbitrairement soit à des réactions chimiques intermédiaires, soit à l'adsorbtion, soit à la dissolution, trouverait là une base scientifique qui lui fait le plus souvent défaut.

Il est souhaitable que des efforts puissent être groupés autour d'un programme méthodique d'étude des vitesses de réactions qui donnerait sans doute rapidement des résultats utiles.

Ayant moi-même entrepris des recherches sur quelques-uns des points indiqués ci-dessus, j'en donnerai bientôt les premiers résultats.

N° 21. — Sur la préparation du bromure et de l'iodure de Cyanogène; par MM. V. GRIGNARD et P. CROUZIER.

(2.3.1921).

Les méthodes de préparation des halogénures de cyanogène reposent, d'une manière générale, sur l'action des halogènes sur le cyanure de mercure, les cyanures alcalins ou l'acide cyanhydrique; dans les laboratoires on emploie ordinairement les cyanures alcalins. Dans tous les cas, le processus réactionnel revient à la réaction (1) :

$$X^2 + MCN = MX + XCN$$

c'est-à-dire que la moitié de l'halogène passe à l'état de sel métallique et est, de la sorte, mise hors de cause pour la préparation considérée.

Il faut récupérer le sel halogéné et en séparer à nouveau l'halogène pour le faire rentrer en fabrication.

Dans le cas du bromure de cyanogène qui avait reçu une appli-

(1) Nous n'avons pas à nous préoccuper des combinaisons doubles qui peuvent prendre naissance, comme par ex. $KI, 4ICN + 4H^2O$, décrite par Langlois.

cation industrielle [dissolution de certains minerais d'or qui résistent aux cyanures alcalins (1)], on avait tourné la difficulté en faisant réagir l'acide sulfurique sur un mélange de bromure, bromate et cyanure de sodium, suivant la formule :

$$2\,NaBr + BrO^3Na + 3\,NaCN + 3\,SO^4H^2 = 3\,BrCN + 3\,SO^4Na^2 + 3\,H^2O$$

Si l'on fabrique ce bromate par action directe du brome sur la soude on obtient $5\,NaBr + BrO^3Na$, c'est-à-dire que la moitié du Br passe encore à l'état de sel alcalin inutilisé dans la réaction. Si la préparation est faite au moyen du Cl, il faut en employer la quantité correspondante. Nous allons voir qu'on peut utiliser le Cl beaucoup plus simplement.

Si l'on compare, en effet, les réactions du chlore, du brome et de l'iode sur les cyanures alcalins, on constate immédiatement, sans faire aucune mesure, que la combinaison du brome ou de l'iode est pratiquement instantanée, tandis que celle du chlore ne s'effectue qu'avec une certaine lenteur (dans la méthode de Drechsel, pour préparer ClCN, il faut attendre environ 24 heures pour que la réaction soit complète). D'autre part le chlore décompose instantanément les bromures et iodures alcalins, mais il est sans action immédiate sur l'iodure ou le bromure de cyanogène. Il paraît donc possible de déplacer l'iode, ou le brome, au sein même de la liqueur contenant le mélange $KI + ICN$, par exemple, pour lui permettre de réagir sur une nouvelle quantité de cyanure. C'est ce que l'expérience a vérifié. Il ne faut pas oublier toutefois, pour la conduite de ces réactions, que les halogénures de cyanogène, lorsqu'ils se trouvent en présence d'un cyanure alcalin se décomposent avec formation de paracyanogène et de produits azulmiques :

$$n(KCN + ICN) = n\,KI + (C^2N^2)^n$$

Quoique cette réaction soit peu intense, dans le cas de l'iodure de cyanogène, tout au moins, il est évidemment préférable de l'éviter, et on y arrive à peu près complètement en n'introduisant le cyanure que peu à peu, au fur et à mesure que l'halogène est régénéré. Voici à titre d'exemples, la marche d'une opération dans chaque cas.

Iodure de cyanogène. — On met dans un ballon 63 gr. d'iode et 100 gr. d'eau, puis on fait tomber, peu à peu, en agitant, une solution de $12^{gr},5$ de NaCN dans 250 gr. d'eau. Au début, l'eau iodée se décolore à chaque addition, puis l'iode se dissout dans

(1) Voir Th. Ewan, *Journ. Chem. Ind.*, 1906, p. 1130.

l'iodure de sodium engendré, en donnant une solution très foncée qui ne se décolore plus qu'à la fin de l'opération. Il fut même nécessaire d'ajouter un petit excès de cyanure pour obtenir la décoloration complète car notre échantillon ne titrait que 97 0/0. On envoie alors, dans le ballon, un courant de Cl et, sans cesser d'agiter, une nouvelle solution de 12gr,5 de NaCN, dont on règle le débit de façon qu'il y ait toujours un peu d'iode libre. On ajoute, à la fin, un faible excès de cyanure pour atteindre la décoloration ou plutôt la coloration minima; celle-ci est très faible et est due à une trace de produits azulmiques.

On épuise la liqueur à l'éther qui laisse une quantité absolument insignifiante de flocons bruns de paracyanogène et manifeste une magnifique fluorescence verte due vraisemblablement à l'acide azulmique. L'évaporation de l'éther a donné 67gr,5 d'iodure de cyanogène bien cristallisé, sensiblement pur, soit un rendement de 88,9 0/0 par rapport à l'iode, supposé pur.

Bromure de cyanogène. — 1° Nous avons d'abord essayé d'appliquer à la préparation de ce corps le procédé dont nous avons parlé plus haut, mais en remplaçant le bromate de sodium par le chlorate, comme l'a fait M. Moureu dans ses recherches sur la bromuration de l'acétone; la réaction (1) devient alors :

$$NaClO^3 + 3NaBr + 3NaCN + 6SO^4H^2$$
$$= 6SO^4NaH + NaCl + 3BrCN + 3H^2O$$

L'opération marche régulièrement en faisant tomber la solution des trois sels, goutte à goutte, dans l'acide sulfurique à 30 0/0 et en maintenant la température au-dessous de 25°. Cependant le rendement en bromure de cyanogène distillé, pur, n'a pas dépassé 75 0/0, mais on pourrait certainement améliorer ces résultats.

2° Nous avons appliqué la même méthode que pour l'iodure de cyanogène, dans un ballon à 3 tubulures, pourvu d'un agitateur central, d'une ampoule à robinet, d'un réfrigérant ascendant, d'un tube abducteur de Cl et d'un thermomètre. On y introduit 171 gr. de brome industriel à 93,5 0/0 (soit Br^2) et 50 gr. d'eau et on y fait tomber, goutte à goutte, une solution de 53gr,4 de cyanure de sodium à 91,6 0/0 (soit NaCN), dans 150 gr. d'eau, suivant la méthode de Scholl. En refroidissant dans la glace et agitant, la température interne n'a pas dépassé 22°. Quand tout le brome a disparu, il reste 4 gr. de la solution de cyanure, soit 1 gr. de ce sel.

On fait alors passer le courant de Cl en même temps que tombe,

(1) On pourrait sans doute réduire de moitié l'acide sulfurique.

goutte à goutte, une nouvelle solution de cyanure, identique à la première, et l'on règle les débits pour qu'il y ait toujours du brome libre. Déjà, pendant la première phase, il avait commencé à se déposer un précipité cristallin, peut-être une combinaison double de NaBr et de BrCN; pendant la seconde phase, le précipité change, en effet, d'aspect et devient beaucoup plus abondant; il est alors constitué par de belles aiguilles de BrCN.

Le liquide brunit légèrement, au cours de l'opération, par formation d'un peu de matières azulmiques qui résultent de la chûte directe de gouttes de cyanure sur des cristaux accrochés à la paroi, en dehors du liquide, aussi a-t-on quelque peine, vers la fin, à constater la présence du brome libre. On arrête l'opération après avoir introduit la quantité théorique de cyanure.

Pour séparer le bromure de cyanogène, on peut distiller directement tout le contenu du ballon ou bien essorer au préalable les cristaux. La différence est peu sensible ; cela prouve que l'hydrolyse de BrCN n'acquiert une vitesse appréciable qu'à une température à laquelle la majeure partie du produit a déjà distillé. Par essorage, par exemple, on a isolé 186 gr. de BrCN encore légèrement humide, titrant 97 0/0; les eaux mères ont été distillées en faisant passer les vapeurs à travers un tube de chlorure de calcium sec chauffé à 80°; on a recueilli ainsi 8 gr. de BrCN pur et sec. Le rendement ressort de cette manière à 188 gr. de produit pur, soit 91 0/0 de la théorie et l'on constate que les eaux résiduelles contiennent encore un peu de bromure qui pourrait être récupéré.

Il est bien évident que pour des opérations en grand on pourrait utiliser des bromures ou des iodures alcalins industriels plus ou moins souillés de chlorures et d'autres sels et limiter l'opération à la seconde phase.

Il est probable que la méthode précédente pourra s'appliquer dans d'autres cas, chaque fois que la vitesse de réaction de l'iode ou du brome sera sensiblement supérieure à celle du chlore dans les mêmes conditions.

Institut chimique de Lyon.

N° 22. — Sur une méthode d'hydrogénation catalytique; par M. Jean NIVIÈRE.

(24.1.1921)

L'hydrogénation catalytique des composés organiques demande toujours un matériel relativement compliqué, même pour les

méthodes les plus simples, et très souvent une préparation délicate du catalyseur.

J'ai eu l'occasion d'employer fréquemment, surtout dans la série terpénique, une méthode qui, vu sa simplicité, peut être utilisée dans n'importe quel laboratoire, même le plus rudimentaire.

On hydrogène par l'hydrolite (hydrure de calcium) en présence de chlorure de palladium ou de chlorure de platine qui agissent comme catalyseurs. En principe on dissout la matière à réduire dans un solvant approprié : alcool dilué, éther et eau, acide acétique dilué, etc... On sait que la nature du solvant est importante pour la vitesse et même pour l'orientation de la réduction. On ajoute au mélange une solution de chlorure de palladium ou de platine, on place le tout dans une bouteille (pour des quantités un peu importantes, on prendra un flacon à parois résistantes, bouteille de champagne par exemple). Le récipient sera bouché par un bouchon de caoutchouc portant un morceau d'agitateur en verre sur lequel on aura soudé un bout de tube en verre fermé à un bout d'un diamètre légèrement inférieur à celui du goulot de la bouteille de façon à ce qu'il entre et sorte aisément. Ce tube servira de réservoir pour l'hydrolite.

Connaissant le poids de la substance à hydrogéner on calculera la quantité d'hydrolite nécessaire pour la réduction ; on broiera rapidement et on placera dans un flacon bien bouché. Sitôt la poudre d'hydrolite ajoutée dans le petit tube, on bouchera énergiquement, on maintiendra s'il le faut le bouchon en caoutchouc à l'aide d'une ficelle prise sur le goulot de la bouteille. On renversera le flacon et on agitera violemment. L'hydrure décomposé libère l'hydrogène qui peu à peu sera fixé par la substance. On recommencera l'opération autant de fois qu'il sera nécessaire jusqu'à épuisement de l'hydrolite. La réduction achevée on filtrera, lavera avec un solvant. Si on a opéré sans acide, il faudra laver le précipité à l'eau acétique ou chlorhydrique de façon à dissoudre la chaux qui se produit dans la réaction :

$$CaH^2 + 2H^2O = 2H^2 + Ca(OH)^2$$

Pratiquement on peut compter qu'un kilog. d'hydrolite libère 1.000 litres d'hydrogène.

Le point délicat est de savoir une fois l'opération commencée, à quel moment on doit recharger l'hydrolite? Je dois avouer que j'opère d'une façon empirique. La réaction de décomposition de l'hydrure et souvent même la réduction dégagent de la chaleur; quand on s'aperçoit que la température est redevenue normale,

on met une nouvelle charge d'hydrure de calcium et ainsi de suite.

A titre d'exemple, je décrirai la préparation de l'alcool benzylique par réduction de l'aldéhyde correspondant ; la préparation de l'aniline par réduction du nitrobenzène; la préparation de la phénylbutanone par réduction de la benzylidène-acétone.

Alcool benzylique. — Dans un flacon de 300 gr., on place 10,6 d'aldéhyde benzoïque en solution dans 50 gr. d'alcool à 70° ; on ajoute au mélange 2 cc. de chlorure de palladium à 10 0/0. D'autre part, on pèse 2gr,3 d'hydrolite que l'on ajoutera peu à peu au mélange. La réduction achevée on sépare la chaux et le palladium par filtration, l'alcool par distillation, on termine dans le vide et on recueille 9gr,5 d'alcool benzylique bouillant à 90-92° sous 10 mm.

Aniline. — On opère de la même façon que précédemment, mais avec les proportions suivantes :

Nitrobenzine	12gr,3
Alcool à 80°	75 gr.
$PdCl^2$ à 10 0/0	2 cc.
CaH^2	4gr,6

Le rendement est presque quantitatif.

Phénylbutanone. — On fait l'essai sur un dixième de molécule, c'est-à-dire :

Benzylidène-acétone	14gr,6
Alcool à 70°	75 gr.
$PdCl^2$ à 10 0 0	2 cc.
CaH^2	2gr,3

On obtient dans cet essai 12gr,9 de phénylbutanone bouillant à 108-110° sous 10 mm.

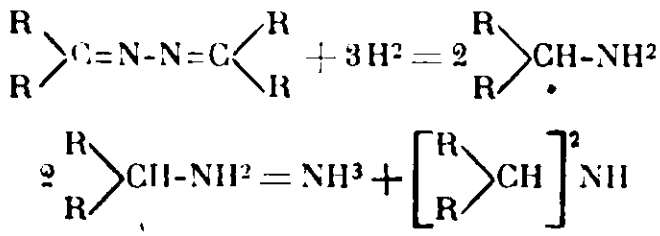
N° 23. — Préparation d'amines d'alcools secondaires; par M. Alphonse MAILHE.

(4.3.1921).

Dans une précédente communication (1), j'ai montré que l'hydrogénation des cétazines effectuée sur le nickel divisé, conduit à un mélange d'amines primaires et secondaires, correspondant à des

(1) A. Mailhe. Nouvelle méthode de préparation. *Bull. Soc. Chem.*, (4), t. 27, p. 541.

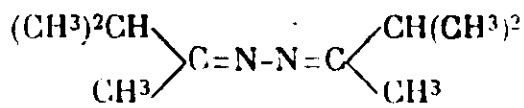
alcools secondaires :



J'ai préparé ainsi un certain nombre de bases nouvelles à l'aide de cétazines obtenues avec des cétones aliphatiques symétriques RCOR.

J'ai appliqué cette réaction à la transformation des cétazines de cétones dissymétriques RCOR'.

1° *Bis-méthylisopropylcétazine.*

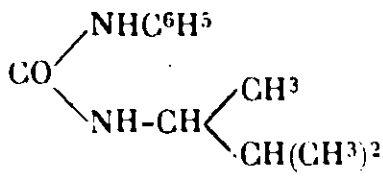


La méthylisopropylcétone qui bout à 93°,5, dissoute dans un excès d'alcool est additionnée d'une quantité équivalente de sulfate d'hydrazine et de soude. Le mélange est chauffé pendant six heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant. Après refroidissement, le traitement par l'eau et la soude, sépare une huile qui bout à 165° à la pression ordinaire. C'est la bis-méthylisopropylcétazine.

En hydrogénant ses vapeurs sur le nickel divisé chauffé à 180°-200°, on constate un dégagement permanent de gaz ammoniac. Le liquide condensé soumis au fractionnement fournit :

De 75° à 85°	1 p.
De 85° à 170°	1
De 170° à 180°	5
> 180°	1/2

La première portion donne la réaction de la carbylamine, se carbonate immédiatement à l'air. C'est l'amine primaire, l'*amino-3-méthyl-2-butane*, $(CH^3)^2CH.CH.NH^2.CH^3$, qui bout à 76-78°. Par action de l'isocyanate de phényle, elle conduit à la phénylurée.



Ce sont des aiguilles qui fondent à 144°.

La fraction prépondérante du produit recueilli est formée par l'amine secondaire, qui bout après rectification à 178-180°. C'est la *bis-(métho-1-isobutyl-)amine* $\left[\begin{matrix}(CH^3)^2CH\\ CH^3\end{matrix}>CH\right]^2NH$, à odeur d'herbe très prononcée. Elle donne un chlorhydrate bien cristallisé avec l'acide chlorhydrique.

2° *Bis-méthylpropylcétazine.*

$$\begin{matrix}CH^3CH^2CH^2\\ CH^3\end{matrix}>C=N-N=C<\begin{matrix}CH^2CH^2CH^3\\ CH^3\end{matrix}$$

65 gr. de méthylpropylcétone, bouillant à 101°, ont été mélangés avec 70 gr. de sulfate d'hydrazine et 80 gr. de lessive de soude.

Après addition d'une quantité suffisante d'alcool pour faire un liquide homogène, le mélange a été soumis pendant 7 heures, à l'ébullition au réfrigérant ascendant.

Au liquide froid, il suffit d'ajouter de l'eau, puis de la soude en excès, pour en séparer la bis-méthylpropylcétazine, qui bout à 198-200°.

Lorsqu'on l'entraine en vapeurs par de l'hydrogène sur du nickel chauffé à 200°, il se dégage de l'ammoniac. Du liquide condensé, on sépare par fractionnement, l'amine primaire, la *méthyl-1-butylamine*, ou *amino-2-pentane*, $CH^3CHNH^2.CH^2CH^2CH^3$, bouillant à 86-88°, et l'amine secondaire, la *bis-(métho-1-butyl-) amine*, $\left[\begin{matrix}CH^3CH^2CH^2\\ CH^3\end{matrix}>CH\right]^2NH$ qui bout à 185-188°. Par action de l'isocyanate de phényle sur l'amine primaire on forme la phénylurée, fondant à 115° :

$$CO<\begin{matrix}NHC^6H^5\\ NH-CH<\begin{matrix}CH^3\\ CH^2CH^2CH^3\end{matrix}\end{matrix}$$

3° *Bis-méthylisobutylcétazine.*

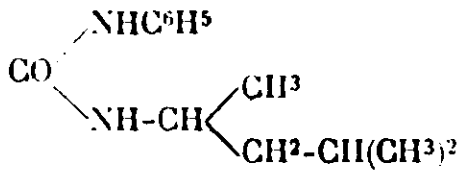
$$\begin{matrix}(CH^3)^2CH-CH^2\\ CH^3\end{matrix}>C=N-N=C<\begin{matrix}CH^2-CH(CH^3)^2\\ CH^3\end{matrix}$$

Cette cétazine se prépare dans les mêmes conditions que la précédente, à l'aide de la méthylisobutylcétone, $CH^3COCH^2CH(CH^3)^2$ qui bout à 114°. C'est une huile qui passe à la distillation à

176°. Lorsqu'on l'hydrogène sur le nickel à 180-200°, elle fournit un liquide d'où le fractionnement sépare les portions suivantes :

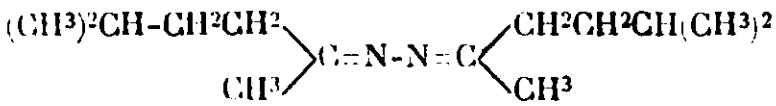
De 108° à 110°	3 p.
De 110° à 160°	1
De 160° à 208°	1
De 208° à 210°	5
> 210°	1 2

La première est constituée par l'amine primaire, la *méthyl-1-isoamylamine*, $(CH^3)^2CH.CH^2\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}H.NH^2$ qui bout à 108-110°. Elle se carbonate à l'air, donne la réaction de la carbylamine et fournit avec l'isocyanate de phényle une urée fondant à 108° :



La portion 208°-210°, est constituée par l'amine secondaire, la *bis-(méthò-1-isoamyl-)amine* $\left[(CH^3)^2CH.CH^2\underset{CH^3}{>}CH\right]^2NH$.

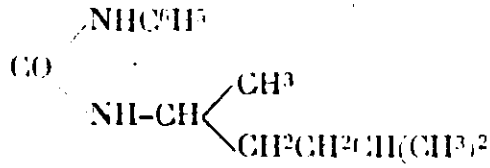
1° *Bis-méthylisoamylcétazine.*



60 gr. de *méthylisoamylcétone*, bouillant à 144° (provenant de la catalyse d'un mélange d'acide caproïque et d'acide acétique en excès sur l'oxyde de thorium) sont mélangés à 70 gr. de sulfate d'hydrazine et 80 gr. de lessive de soude. Après addition d'un grand excès d'alcool pour obtenir un liquide homogène, on porte à l'ébullition pendant 6 heures. Au bout de ce temps, la majeure partie de l'alcool est enlevé par distillation jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler. Par addition d'eau et d'un excès de lessive de soude, on sépare une huile qui distillée dans le vide, passe à 155°-160° sous 45 mm. C'est la bis-méthylisoamylcétazine. Son hydrogénation s'effectue d'une manière régulière sur le nickel à 200°. Il se forme un liquide limpide dont la simple distillation permet d'isoler :

1° L'amine primaire, l'*amino-5-méthyl-2-hexane*, $(CH^3)^2CH.CH^2CH^2CHNH^2CH^3$, sous forme d'un liquide limpide, bouillant à

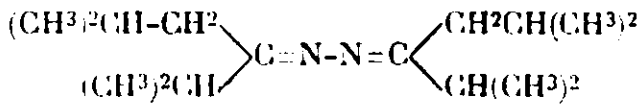
137°, dont la phénylurée obtenue avec l'isocyanate de phényle, fond à 103° :



2° L'amine secondaire, la *bis-(métho-1-isohexyl-)amine*, $\left[(CH^3)^2CH.CH^2CH^2\underset{CH^3}{>}CH\right]^2NH$ qui bout à 240°.

Le fractionnement fournit 7 parties d'amine primaire et 6 parties d'amine secondaire.

5° *Bis-isobutyl-isopropylcétazine.*



Elle se prépare aisément par action du sulfate d'hydrazine sur l'isobutylisopropylcétone, en présence de soude et en milieu alcoolique à chaud. C'est une huile qui distille entre 190° et 195°.

Lorsqu'on l'hydrogène sur le nickel à 180-190°, on obtient un liquide dont le fractionnement permet d'isoler, 5 parties d'amine primaire, bouillant à 145-148°, l'*isopropyl-1-isoamylamine-1*, $(CH^3)^2CH.CH^2CH.NH^2.CH(CH^3)^2$, et 1 partie d'amine secondaire, la *bis-(isopropyl-1-isoamyl-)amine*, $\left[\begin{matrix}(CH^3)^2CH.CH^2\\(CH^3)^2CH.\end{matrix}>CH\right]^2NH$, qui bout à 245° et possède une odeur d'herbe très prononcée.

On voit que la méthode d'hydrogénation des cétazines s'applique d'une manière régulière aux cétazines d'acétones dissymétriques. Elle conduit normalement à un mélange d'amines primaire et secondaire dans lesquelles les groupes azotés se trouvent attachés à un atome de carbone secondaire. La plupart des amines que j'ai décrites, ainsi que presque toutes les cétazines préparées, n'avaient jamais été isolées.

N° 24. — Sur la présence d'acide quinique dans les feuilles de quelques Conifères; par M. Georges TANRET.

(11.2.1921).

L'acide quinique, découvert dans le quinquina, à quelques années d'intervalle et indépendamment l'un de l'autre, par Hofmann (1790) et par Vauquelin (1806), a jusqu'à ce jour été surtout ren-

contré dans la famille des Rubiacées : dans les quinquinas, où sa teneur moyenne serait de 50 à 60 grammes par kilo d'écorces (montant jusqu'à 90 gr. dans le genre *Cinchona lanceolata*), dans les Remijias, dans le Café, dans le Caille-Lait de nos prairies (*Gallium mollugo*). Il existe aussi en moindres proportions (2 pour 1000 environ) dans les feuilles de certaines Ericacées : la Busserole (*Arbutus Uva-Ursi*), l'Airelle Myrtille (*Vaccinium myrtillus*) et différents autres genres de *Vaccinium*. On l'a enfin signalé dans les feuilles de Tabac, de Betterave et de Groseillier noir.

Je viens, à mon tour, de constater sa présence dans les feuilles de quelques Abiétinées.

1. — Des feuilles de Cèdre sont traitées à deux reprises par cinq fois leur poids d'alcool à 70° bouillant. Après distillation de l'alcool, l'extrait est déféqué par l'acétate, puis le sous-acétate de plomb. On élimine le plomb par SO^4H^2 et l'acide acétique par agitation avec un grand volume d'éther : la liqueur, franchement acide, est neutralisée à la baryte puis amenée en sirop ; celui-ci est privé de ses sucres par des épuisements méthodiques à l'alcool bouillant. Le résidu, surtout constitué par un sel organique de baryte, est dissous dans l'eau et additionné de sous-acétate de plomb : le sel basique de plomb ainsi précipité est décomposé par H^2S : on concentre sa solution, la reprend par l'alcool à 95° qui sépare des sels, chasse l'alcool et élimine par quelques gouttes d'extrait de Saturne les tanins et matières colorantes qui n'ont pas été précipités par les précédents traitements. Après un nouveau passage à H^2S, la liqueur abandonne, par évaporation spontanée, de beaux cristaux d'acide quinique. Des eaux-mères, on retire encore un peu d'acide, en l'insolubilisant à l'état de quinate de chaux.

L'acide quinique a été identifié par ses caractères physiques et ses propriétés chimiques. Il cristallise anhydre. Très soluble dans l'eau, il l'est peu dans l'alcool fort : il se dissout à 14° dans 50 parties d'alcool à 95°, 31^{gr},2 d'alcool à 90°, 14 parties d'alcool à 80°, 6^{gr},6 d'alcool à 60°. Ses solutions aqueuses ont un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = -43°,2$, constant pour des concentrations de 3,5 à 14 0/0. Chauffé avec un mélange de SO^4H^2 et de MnO^2, il donne lieu à la production de quinone qu'on isole par sublimation. 1 gramme d'acide a saturé 0^{gr}, 394 BaO [théorie 0^{gr},398]. Son sel de chaux, bien cristallisé et séché à l'air, a donné à l'analyse : perte à 100° 28,2 0/0 et Ca 6,56 ; calculé pour $(C^7H^{11}O^6)^2Ca$, $10H^2O$: H^2O 29,9 et Ca 6,53.

Quant au point de fusion, je l'ai trouvé notablement supérieur à celui indiqué par Hesse en 1860 (161°,6) et reproduit dans la plu-

part des livres classiques. Projeté sur le bloc Maquenne ou chauffé en tube effilé fermé au bain de paraffine, l'acide ne fond qu'à 183-184° : la fusion est très nette et a lieu sans décomposition.

Des feuilles de cèdre récoltées dans la région parisienne m'ont ainsi donné, au mois de juillet, un rendement de 5 grammes d'acide cristallisé par kilo (rapporté aux feuilles séchées à 100°). En décembre l'acidité libre des feuilles avait diminué d'un tiers : on n'a pu isoler alors que 2 grammes d'acide quinique au kilo. Quant aux sucres, ils étaient formés en juillet par un mélange de glucose et de lévulose : en décembre on trouvait 38 0/0 de saccharose et 62 0/0 de sucre inverti. Cendres : en juillet 4,17 0/0; en décembre 5,92 0/0.

II. — Au cours de cette identification, j'ai été amené à rechercher les modifications que — comme dans le cas de l'acide tartrique et de l'acide malique (Gernez) — l'addition de molybdate d'ammoniaque apporte à la valeur du pouvoir rotatoire de l'acide quinique. J'ai constaté que celui-ci est, dans l'ensemble, nettement augmenté. Si l'on examine des solutions immédiates ou récemment préparées faites, à volume constant, avec un même poids d'acide et des quantités croissantes de molybdate (1 gr. d'acide pour un volume total de 14 cc.), on voit que leur pouvoir rotatoire, rapporté à l'acide quinique, passe d'abord de la valeur initiale $[\alpha_D] = -43°,2$ à un premier maximum égal à $-63°$: il décroît ensuite jusqu'à $-54°,8$ pour remonter à la valeur limite $-71°,7$.

1 gr. acide quinique + P molybdate d'ammoniaque.
(V = 14 cc.).

P.	α ($l = 2$).	$[\alpha]_D$ rapporté à l'acide quinique.	P.	α ($l = 2$).	$[\alpha]_D$ rapporté à l'acide quinique.
0 gr	— 6° 10′	— 43°2	0,80 gr	— 7°50′	— 54°,8
0,20	8.50	56,6	1,00	8.10	57,3
0,25	8.30	59,5	1,50	9.45	68,2
0,40	9.	63,0	2,00	10.00	70,0
0,50	8.55	62,4	2,50	10.10	71,2
0,60	8.35	60,0	3,00	10.15	71,7
0,75	7.50	54,8	4,00	10.15	71,7

Les trois points singuliers de la courbe qu'on peut tracer à partir des données expérimentales correspondent sensiblement —

abstraction faite de toute hypothèse sur l'existence des combinaisons qui peuvent se former et sur la nature exacte de ces complexes — aux proportions :

$$C^7H^{12}O^6 + 1/16\,(Mo^7O^{24}Am^6, 4H^2O)$$

$$C^7H^{12}O^6 + 1/8\,(Mo^7O^{24}Am^6, 4H^2O)$$

$$C^7H^{12}O^6 + 1/2\,(Mo^7O^{24}Am^6, 4H^2O)$$

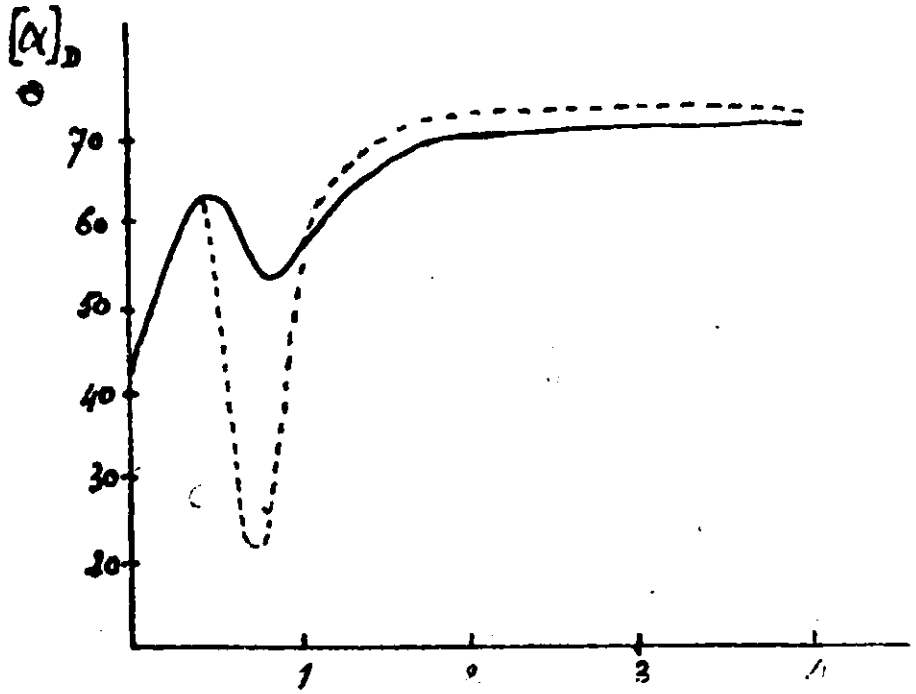
Mais, si l'on abandonne longtemps à elles-mêmes de pareilles solutions, on voit les moins concentrées en sel ammoniacal — à partir de 0gr,40 dans ce cas particulier, concentration correspondant au premier point critique signalé — déposer lentement un polymolybdate analogue à celui que M. Darmois a récemment signalé comme se formant dans l'action du molybdate d'ammoniaque sur l'acide malique, poudre blanche microcristalline, presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, s'y dissolvant par addition de NO^3H. Dans les solutions un peu plus concentrées en molybdate primitif se dépose un mélange du sel précédent et de trimolybdate, celui-ci en croûtes cristallines brillantes : ultérieurement, pour des solutions ayant dépassé le point de saturation, l'heptamolybdate initial cristallise à son tour. En même temps le pouvoir rotatoire des solutions varie, alors que les trois points singuliers mentionnés plus haut restent toujours liés aux rapports précédemment définis. Le premier maximum reste constant : mais au bout de deux mois et demi, l'action stabilisatrice paraissant terminée, le minimum était tombé à $[\alpha_D] = -21°$: le second maximum était monté légèrement à $[\alpha_D] = -74°,7$:

1 gr. acide quinique + P molybdate d'ammoniaque.

(V = 14 cc.).

P.	α (l = 2).	$[\alpha]_D$ rapporté à l'acide quinique.	P.	α (l = 2).	$[\alpha]_D$ rapporté à l'acide quinique.
gr 0,20	— 8°5'	— 56°6	gr 0,80	— 3°25'	— 23°9
0,25	8.30	59,5	1,00	8.	56,0
0,40	9.	63,0	1,50	10.10	71,2
0,50	6.30	45,5	2,50	10.10	71,7
0,60	5.55	40,8	3,00	10.40	74,7
0,75	3.	21,0	4,00	10.20	72,3

On voit donc l'intérêt qu'il peut y avoir, dans des cas semblables, à prolonger la durée des observations polarimétriques afin



molybdate d'ammoniaque

de laisser s'établir les équilibres qui aboutissent à la formation des complexes molybdiques.

Il est à remarquer que les trois points critiques précédents n'ont pas des valeurs numériques constantes, mais que celles-ci varient avec le titre en acide quinique de la solution primitive. D'une part ces valeurs sont plus élevées pour des solutions étendues que pour des solutions concentrées : d'autre part la différence entre les deux maxima et le minimum est peu marquée pour des solutions étendues, tandis qu'elle s'accentue pour des solutions concentrées. Les chiffres suivants se rapportent à des solutions d'acide quinique à 1/28 et à 1/7.

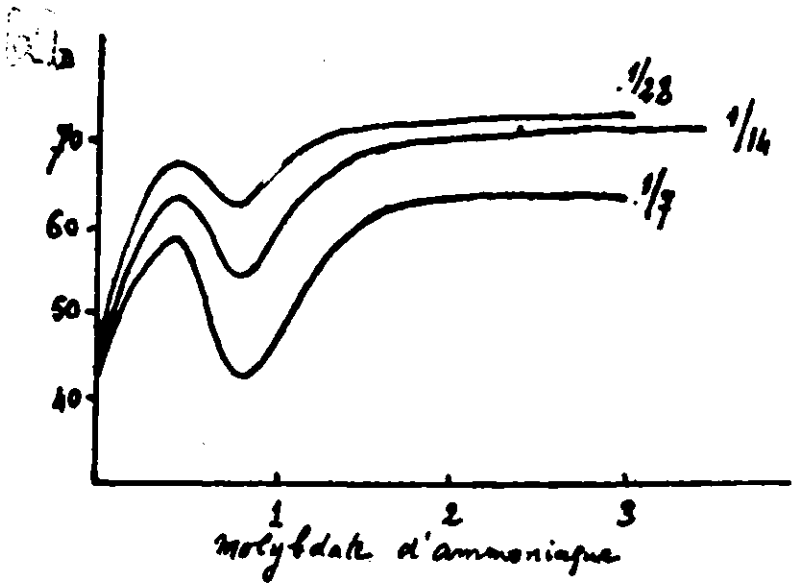
Quoi qu'il en soit, cette action sensibilisatrice du molybdate d'ammoniaque (1) peut, dans certains cas, aider à la recherche de l'acide quinique et servir de base à une méthode approchée de dosage, étant donné que, dans des solutions de dilution moyenne,

(1) L'augmentation globale du pouvoir rotatoire de l'acide quinique sous l'influence du molybdate d'ammoniaque avait déjà été indiquée par Rimbach et Schneider (*Zeit. f. physik. Ch.*, 1903, t. **44**, p. 467). L'existence des trois points critiques que je signale ici n'avait cependant pas été vue nettement par ces auteurs qui avaient opéré avec des solutions très diluées (à 2 0/0).

le pouvoir rotatoire de l'acide augmente finalement des deux tiers par l'addition d'un excès de molybdate.

1 gr. acide quinique + P molybdate d'ammoniaque.

P.	α (l = 2).	$[\alpha]_D$ rapporté à l'acide quinique.	P.	α (l = 2).	$[\alpha]_D$ rapporté à l'acide quinique.
		V = 28 cc.			
0gr	— 3°05′	— 43°2	1gr,5	— 5°5′	— 71°1
0,40	4.45	66,5	3,0	5.15	73,5
0,75	4.25	61,9			
		V = 7 cc.			
0gr	— 12°15′	— 42°9	1gr,5	— 17°10′	— 60°2
0,40	16.15	56,8	3,0	18	63,0
0,75	11.55	41,7			



III. — La recherche précédente a été étendue à un certain nombre de Conifères, dont l'acidité libre des feuilles était du reste très variable et dont le rapport allait de 1 à 8.

Les tentatives d'isolement sont restées négatives dans le cas de l'If (*Taxinées*) et du Genévrier (*Cupressinées*). Dans le groupe des Abiétinées, on n'a pas retrouvé d'acide quinique dans l'Epicea (1),

(1) L'extrait alcoolique des feuilles cueillies en novembre m'a donné, par traitement direct à l'éther acétique après défécation plombique, une belle cristallisation de picéine. Le rendement a été de 5gr,5 par kilo de feuilles fraîches

	Date de la récolte.	1 gr. extrait alcoolique donné par n gr. feuilles sèches.	1 gr. extrait alcoolique acidité libre en SO^4H^2.
		gr	gr
If (*Taxus baccata*)	août	$n = 4,20$	0,0128
Genévrier (*Juniperus communis*) ..	août	6,72	0,0202
Epicea (*Pinus picea*).....	novembre	4,21	0,0370
Sapin (*Abies pectinata*).....	novembre	3,90	0,0472
Mélèze (*Larix europæa*).....	juillet	4,43	0,0492
Cèdre (*Cedrus Libani*).....	juillet	5,97	0,0873
— —	décembre	3,92	0,0590

ni dans le sapin : par contre, le Mélèze a fourni des résultats à rapprocher de ceux du Cèdre, mais avec des différences sensibles selon la provenance des échantillons analysés. Des mélèzes de la forêt de Fontainebleau (juillet) ont donné 3gr,5 d'acide par kilo de feuilles (à 100°) : le rendement a atteint 5 grammes pour des feuilles récoltées au même moment dans une vallée des Hautes-Alpes (Névache), à 1.800 mètres d'altitude. On retrouve donc, dans ce cas particulier, l'influence du climat sur la biologie d'un même végétal, influence surtout bien étudiée au point de vue morphologique, mais qui n'est pas moins nette au point de vue chimique. Cet exemple est à rapprocher de l'augmentation de la teneur en quinine et en cinchonine des quinquinas cultivés aux altitudes élevées à la Nouvelle-Grenade, de la richesse en essence des lavandes croissant en montagne, de la composition variable de l'essence de Criste-Marine selon les points de sa récolte (Delépine et de Belsunce), et de bien d'autres encore.

N° 25. — Sur une curieuse modification de l'amygdalinase et de l'amygdalase due au vieillissement; par MM. Gabriel BERTRAND et Arthur COMPTON.

(23.2.1921)

On sait que les préparations diastasiques perdent peu à peu leur activité sous l'influence du temps, même lorsqu'on les con-

(celles-ci renfermant 53.4 0/0 d'eau). Ch. Tanret, dans son travail original sur la picéine (1894), avait trouvé 3 gr. de glucoside par kilo de ramilles en février, et 0gr,50 en mai.

serve en vases clos et à l'abri de la lumière. Quelquefois, cette perte est assez rapide et devient complète en quelques mois, comme avec la tyrosinase du son et surtout la pectase de la luzerne; d'autres fois, au contraire, elle est très lente et se poursuit durant des années, comme avec l'émulsine des amandes et la laccase de l'arbre à laque. Mais on ignore les autres modifications qui accompagnent le vieillissement des préparations diastasiques, on ne sait rien du mécanisme de ce phénomène général.

Nous avons observé, en étudiant d'une façon minutieuse les conditions d'activité des diastases retirées des amandes, un fait nouveau et vraiment curieux, dû au vieillissement : c'est le changement de la réaction optimale, c'est-à-dire de la concentration en ions hydrogène la plus favorable à l'action diastasique.

Au cours des recherches comparatives que nous avons publiées sur les diastases qui se trouvent réunies dans la préparation d'amandes habituellement appelée *émulsine*, nous avons déjà signalé que l'amygdalinase et l'amygdalase atteignaient leur maximum d'activité dans un milieu nettement alcalin à la phtaléine du phénol (1).

Nous nous étions servis d'une préparation datant de quelques mois qui donnait avec l'eau, comme presque toutes les préparations diastasiques, une solution alcaline à l'hélianthine et acide à la phtaléine. A la concentration de 5 mgr. dans 4 cc., la réaction, évaluée suivant Sörensen (2), par la méthode colorimétrique au *p*-nitrophénol, équivalait à une teneur en ions hydrogène de $10^{-6,3}$.

En faisant agir 5 mgr. de cette préparation diastasique sur 0gr,622 d'amygdaline en présence de quantités variables de soude ou d'acide sulfurique, le volume total du liquide étant amené à 33 cc., nous avons trouvé, après 2 h. d'action à la température de + 57°, les proportions suivantes (voir tableau I) de glucoside dédoublé, d'après le dosage de l'acide cyanhydrique.

Afin d'obtenir des résultats aussi comparables que possible, au moins dans chaque série d'expériences, la diastase a été dissoute une demi-heure d'avance, à raison de 50 mgr. dans 20 cc., et, au moment de s'en servir, on a mesuré exactement 2 cc. de la solution avec une pipette fine; en outre, chaque mélange d'émulsine et de glucoside a été préparé un quart d'heure après l'autre, de

(1) *C. R.*, 1911, t. **153**, p. 350.

(2) *Compte rendu des travaux du Laboratoire de Carlsberg*, 1909, t. 8, pp. 1 et 191.

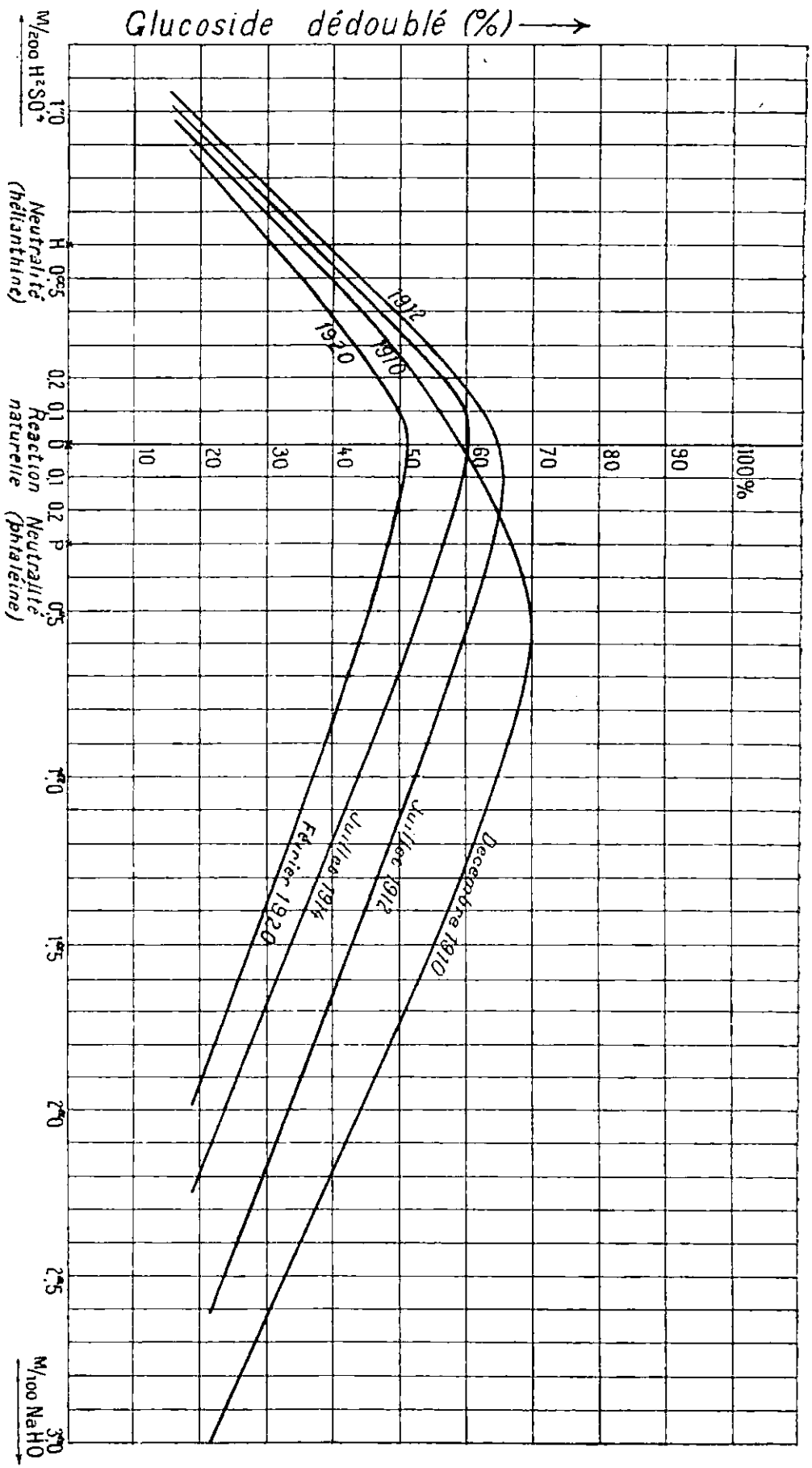
manière à permettre plus tard les dosages tout en respectant l'égale durée de la réaction diastasique (1).

TABLEAU I.

Quantités d'acide ou de soude ajoutées dans chaque expérience.	Pourcentages d'amygdaline dédoublée.					
	Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.	Exp. IV.	Exp. V.	Exp. VI.
0cc7 SO^4H^2 $n/100$.....	31,3	»	»	»	»	»
0,6 — (réaction neutre à l'hélianthine)...	manque	»	»	»	»	»
0cc5 SO^4H^2 $n/100$.....	42,0	»	»	»	»	»
0,3 —	49,4	»	»	»	»	»
0,1 —	56,0	»	»	»	»	»
0,0 — (réaction naturelle).....	57,9	56,0	59,2	58,4	57,9	58,4
0cc1 NaOH $n/100$.....	62,5	»	»	»	»	»
0,2 —	»	64,2	»	»	»	»
0,3 — (réaction neutre à la phtaléine)....	»	»	66,7	»	66,7	»
0cc4 NaOH $n/100$.....	»	67,5	»	»	»	»
0,6 —	»	70,8	»	»	»	»
0,7 —	»	»	»	67,5	»	»
0,8 —	»	66,7	»	»	»	»
0,9 —	»	»	»	65,8	65,8	»
1,0 —	»	63,4	»	»	»	»
1,2 —	»	»	»	62,5	»	»
1,3 —	»	»	»	»	61,7	»
1,4 —	»	»	»	57,9	»	»
1,5 —	»	»	»	»	»	56,8
1,6 —	»	»	54,3	»	56,0	»
1,7 —	»	»	51,8	»	»	»
1,8 —	»	»	48,6	»	»	»
3,0 —	»	»	»	22,2	»	»
3,4 —	»	»	»	»	»	7,4
3,6 —	»	»	»	»	»	0,0

Nous ne nous sommes servis que d'eau très pure, redistillée dans le vide à l'aide d'un appareil en verre. Enfin, les ballons contenant les mélanges en réaction ont été plongés dans un bain-marie dont la température était maintenue au dixième de degré.

(1) Pour la technique des dosages, voir *Bull. Soc. chim.* (4), 1911, t. 9, p. 1071.


Glucoside dédoublé (%)
M/200 H²SO⁴
1°0
Neutralité (hélianthine)
H 0°5
0.2 0.1 0
Réaction naturelle
0.1 0.2 P
Neutralité (phtaléine)
0°5
1°0
1°5
2°0
2°5
3°0
M/100 NaHO
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100%
1912
1910
1920
Février 1920
Juillet 1914
Juillet 1912
Décembre 1910

L'ensemble des résultats obtenus, représentés graphiquement par la courbe qui est le plus à droite de la figure (décembre 1910), montre que l'hydrolyse du glucoside par l'amygdalinase présentait alors un maximum d'activité lorsqu'on ajoutait au mélange en réaction une petite quantité de soude, égale à 0cc,6 de solution centinormale, c'est-à-dire double de celle qui était nécessaire pour obtenir la saturation en présence de la phtaléine du phénol.

TABLEAU II.

Quantités d'acide ou d'alcali ajoutées dans chaque expérience.	Pourcentages d'amygdaline dédoublée.					
	Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.	Exp. IV.	Exp. V.	Exp. VI.
0cc7 SO^4H^2 $n/100$.....	29,4	»	»	»	»	»
0,6 — (réaction neutre à l'hélianthine)...	manque	»	»	»	»	»
0cc5 SO^4H^2 $n/100$.....	41,7	»	»	»	»	»
0,3 —	50,5	»	»	»	»	»
0,1 —	58,5	»	»	»	»	»
0,0 — (réaction naturelle).....	60,1	58,8	59,1	60,1	59,1	60,1
0cc1 NaOH $n/100$.....	65,6	»	»	»	»	»
0,2 —	»	67,0	»	»	»	»
0,3 — (réaction neutre à la phtaléine)....	»	»	67,9	»	68,7	»
0cc4 NaOH $n/100$.....	»	71,9	»	»	»	»
0,6 —	»	70,0	»	»	»	»
0,7 —	»	»	»	70,0	»	»
0,8 —	»	67,9	»	»	»	»
0,9 —	»	»	»	68,7	68,7	»
1,0 —	»	64,7	»	»	»	»
1,2 —	»	»	»	64,7	»	»
1,3 —	»	»	»	»	61,0	»
1,4 —	»	»	»	58,8	»	»
1,5 —	»	»	»	»	»	57,9
1,6 —	»	»	53,1	»	56,8	»
1,7 —	»	»	50,5	»	»	»
1,8 —	»	»	47,2	»	»	»
3,0 —	»	»	»	19,3	»	»
3,4 —	»	»	»	»	»	6,6
3,6 —	»	»	»	»	»	0,0

La même courbe a été obtenue en dosant, non plus l'acide

cyanhydrique mis en liberté, mais le pouvoir réducteur, c'est-à-dire en déterminant l'activité de l'amygdalase. Cette détermination a été faite sur une partie aliquote du liquide restant après la distillation de l'acide CNH, à l'aide de la méthode décrite autrefois par l'un de nous (1). Les chiffres obtenus forment le tableau II.

TABLEAU III.

Quantités d'acide ou d'alcali ajoutées dans chaque expérience.	Pourcentages d'amygdaline dédoublés d'après : l'acide cyanhydrique.			le pouvoir réducteur.	
	Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.	Exp. I.	Exp. III
0cc9 SO^4H^2 $n/100$	»	»	18,1	»	15,2
0,8 —	»	24,7	»	»	»
0,6 — (réaction neutre à l'hélianthine)	39,5	»	»	39,5	»
0cc5 SO^4H^2 $n/100$	»	»	43,6	»	44,7
0,4 —	»	48,6	»	»	»
0,3 —	»	»	53,5	»	»
0,15 —	»	»	58,4	»	60,7
0,1 —	65,8	»	»	»	»
0,05 —	»	63,4	»	»	»
0,0 — (réaction naturelle)	65,8	63,4	64,2	68,9	65,6
0cc05 Na^2CO^3 $n/100$	65,8	»	»	66,3	»
0,1 —	62,6	63,4	»	»	»
0,2 —	64,2	»	»	66,0	»
0,3 — (réaction neutre à la phtaléine)	»	»	62,6	»	64,7
0cc4 Na^2CO^3 $n/100$	»	60,9	»	»	»
0,6 —	60,1	»	»	60,7	»
0,9 —	»	54,3	»	»	»
1,2 —	46,1	»	»	»	»
1,3 —	»	»	44,4	»	»
1,8 —	»	40,3	»	»	»
2,3 —	»	»	30,4	»	29,7

Or, en recommençant nos déterminations deux ans plus tard, en juillet 1912, avec la même préparation diastasique et dans des conditions absolument identiques aux précédentes, nous avons été

(1) *Bull. Soc. Chim.* (3); 1906, t. **35**, p. 1285.

surpris par la différence des résultats obtenus : les nouveaux donnaient bien encore une même courbe avec l'amygdalinase et l'amygdalase, mais cette courbe, au lieu d'être simplement décalée dans le sens de la hauteur et de présenter un sommet un peu plus bas que celui de la courbe de 1910, comme on pouvait s'y attendre à cause de la faible perte d'activité due à l'influence du temps, était aussi décalée dans le sens latéral, son sommet se trouvant cette fois, dans une région de plus grande richesse en ions hydrogène, correspondant même à une acidité très nette à la phtaléine du phénol.

Ces nouveaux résultats sont contenus dans le tableau III ci-dessus; la courbe qui les résume est la courbe intermédiaire de la figure.

TABLEAU IV.

Quantités d'acide ou d'alcali ajoutées dans chaque expérience.	Pourcentages d'amygdaline dédoublée d'après : l'acide cyanhydrique.			le pouvoir réducteur.
	Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.	Exp. III.
1cc0 SO^4H^2 $n/100$	»	13,2	»	»
0,9 —	18,9	»	»	»
0,7 —	32,1	»	»	»
0,6 — (réaction neutre à l'hélianthine)	»	»	37,0	38,8
0cc5 SO^4H^2 $n/100$	»	43,6	»	»
0,45 —	»	»	46,1	47,3
0,3 —	53,5	»	»	»
0,25 —	»	»	54,3	56,9
0,1 —	59,7	»	»	»
0,05 —	»	»	60,1	61,8
0,0 — (réaction naturelle)	60,1	59,3	60,1	63,7
0cc15 NaOH $n/100$	»	»	58,4	61,8
0,2 —	58,4	57,6	»	»
0,4 —	56,0	»	»	»
0,6 —	»	51,9	»	»
0,9 —	42,8	»	»	»
1,0 —	»	45,3	»	»
1,5 —	»	37,9	»	»
1,6 —	31,3	»	»	»

Avant d'admettre d'une manière définitive cette curieuse modification diastasique, nous avons tenu à reproduire nos expériences après une seconde attente de deux années. Les résultats obtenus après cette nouvelle attente montrent que le phénomène s'est encore un peu accentué. On en jugera par les dosages contenus dans le tableau IV et, plus facilement encore, par la courbe datée du mois de juillet 1914, qui les résume.

La guerre ayant empêché la publication de ces recherches, nous avons profité de la circonstance pour effectuer encore une série de mesures avant de les donner à l'impression. Cette série date de février 1920, c'est-à-dire qu'elle a porté sur une préparation diastasique ayant atteint une dizaine d'années. Nous avons mesuré seulement dans cette série la quantité d'acide cyanhydrique mise en liberté.

Les résultats donnés dans le tableau V, et représentés par la courbe la plus basse de la figure, montrent que l'activité de la diastase a encore un peu diminué, mais que la réaction optimale ne s'est plus modifiée d'une manière appréciable depuis 1914. C'est une constatation à laquelle on pouvait presque s'attendre, étant donnée la faible différence observée entre les deux précédentes concentrations optimales.

TABLEAU V.

Quantités d'acide ou d'alcali ajoutées dans chaque expérience.	Pourcentages d'amygdaline dédoublée d'après l'acide cyanhydrique.
0cc8 SO^4H^2 $n/100$	21,3
0,5 —	35,3
0,2 —	45,2
0,0 — (réaction naturelle)	50,1
0,2 NaOH $n/100$	49,3
0,5 —	46,8
1,5 —	27,9
2,5 —	0,0

Ajoutons, en terminant, que notre préparation diastasique a été conservée pendant toute la durée de ces recherches dans un flacon bien bouché et à l'abri de la lumière et qu'elle fournit encore, en solution aqueuse, pratiquement la même réaction qu'au début; nous avons, en effet, trouvé en février 1920 : $10^{-6,5}$ au lieu de $10^{-6,3}$ en décembre 1910. Le titrage alcalimétrique en présence de pthaléine n'a pas du tout changé.

Nous pouvons donc dire, en résumé, que, sous l'influence du temps, non seulement l'amygdalinase et l'amygdalase retirées des amandes perdent leur activité avec une grande lenteur (environ 1/3 en dix ans), mais qu'elles exigent une concentration optimale en ions hydrogène de plus en plus grande. Cette concentration ne varie pas d'une manière uniforme; assez rapide au début, elle se ralentit, puis cesse pratiquement après quelques années. Elle est telle que la réaction la plus favorable à l'action diastasique passe peu à peu, lorsqu'on la détermine avec la phtaléine du phénol, de l'alcalinité à l'acidité.

Dans la théorie émise par l'un de nous concernant la nature et le mode d'action des diastases, le curieux phénomène de vieillissement que nous signalons peut s'expliquer, soit par une plus grande résistance de la complémentaire activante à l'action destructrice des ions hydrogènes, soit par une plus faible activation de ces derniers vis-à-vis du glucoside, soit même par les deux modifications à la fois.

Il est assez probable que la variation de la concentration optimale en ions hydrogène avec l'âge n'est pas un phénomène particulier aux deux diastases des amandes que nous venons d'étudier et peut-être intervient-il, d'autre part, dans le mécanisme encore si obscur de la maturation des graines.

N° 26. — Procédé de dosage de petites quantités de fer dans les liquides organiques et notamment dans les vins; par MM. PH. MALVEZIN et CH. RIVALLAND.

(17.2.1921).

L'importance prise depuis ces dernières années par la « casse ferrique des vins » nous a obligé à pratiquer un grand nombre de dosages de ce métal en solutions très étendues; or, aucune des méthodes généralement employées ne nous a donné satisfaction.

Une des plus anciennes, celle de Margueritte, au permanganate de potasse, n'est pas suffisamment sensible pour doser de très petites quantités de fer, surtout lorsqu'il s'agit d'opérer sur des prises d'essai initiales de 20 cc. qui amènent à pratiquer l'opération sur une quantité de fer n'excédant pas parfois 1/10 de milligramme.

Dans le procédé Oudemans au sulfocyanure, le virage est difficile à saisir, car la coloration d'abord rouge de la liqueur passe au rose de plus en plus faible et il est difficile d'apprécier le moment de la disparition complète de cette teinte.

Cette méthode a été modifiée par plusieurs auteurs et on a proposé, notamment, d'ajouter à la solution un excès d'hyposulfite de soude, excès que l'on dose ensuite; mais cette manière d'opérer nécessite deux dosages, n'est pas plus commode et multiplie par deux les chances d'erreur.

Le peu d'exactitude et de commodité de tous ces procédés de dosage du fer en minimes quantités a excité, ces derniers temps, la sagacité de chimistes. C'est ainsi que M. L. Mathieu publiait dans le bulletin de l'*Association des Chimistes de Sucrerie* de décembre 1919 un procédé basé sur l'appréciation à l'œil, dans des tubes calibrés, de la coloration rouge obtenue en traitant la solution chlorhydrique des cendres ferrugineuses par une solution de sulfocyanure de potassium à 10 0/00. La comparaison des teintes doit se faire avec une solution de sulfocyanure identique, additionnée successivement de quantités croissantes d'une solution de chlorure ferrique dont un cc. correspond à 1/10 de milligramme de fer.

Cette méthode, séduisante au premier abord, ne nous a pas permis, dans la pratique, d'obtenir des résultats de l'ordre de ceux signalés par l'auteur.

La comparaison des teintes faites à l'œil est fort délicate et les différences très difficiles à apprécier *exactement*. Nous avons essayé de faire les observations au colorimètre pour augmenter la précision, mais sans succès, l'échelle de ces instruments étant insuffisante pour permettre de bons réglages, même en variant dans de larges limites les concentrations respectives des solutions types et d'épreuves.

La méthode que nous avons mise au point est une modification de celle indiquée par Landolt que nous avons adaptée au dosage de petites quantités de fer; elle est la suivante :

Principe. — Les sels ferriques sont réduits à l'état ferreux par l'hyposulfite de soude suivant la réaction :

$$(I) \qquad 2S^2O^3Na^2 + Fe^2Cl^6 = S^4O^6Na^2 + 2NaCl + 2FeCl^2$$

on utilise, comme indicateur, une solution de salicylate de soude qui donne une coloration violette en présence des sels ferriques, coloration qui disparaît au fur et à mesure que la réduction avance. Cette réduction est facilitée par addition à la liqueur de petites quantités de sels cuivriques agissant comme catalyseurs.

Liqueurs nécessaires. — Liqueur A qui est une liqueur titrée de sels ferriques obtenue en introduisant dans un ballon jaugé à 1000 cc. 0,5 de fil de clavecin, 20 cc. HCl pur et 100 cc. d'eau.

Nous chauffons légèrement pour faciliter l'attaque, et lorsque celle-ci est terminée, nous portons à l'ébullition pendant 15′ pour chasser l'hydrogène. Lorsque la température du liquide est descendue vers 30° nous péroxydons le sel de fer formé par addition de 20 cc. H^2O^2 et laissons en contact à cette température pendant encore 15′ puis reportons finalement à l'ébullition pour détruire H^2O^2 en excès. On complète à 1000 cc. après refroidissement.

Liqueur B. — Obtenue en dissolvant 5 gr. d'hyposulfite de soude pur en 100 cc. d'eau distillée et complétant au litre.

Liqueur C. — Se prépare en dissolvant 10 gr. SO^4Cu pur dans une petite quantité d'eau distillée puis complétant à 1000 cc.

Liqueur D. Indicatrice. — C'est une solution de salicylate de soude dans l'eau à 20 0/00.

Marche de l'opération. — Il est nécessaire de déterminer la quantité de sel ferrique réduite par 1 cc. de la solution d'hyposulfite. Pour cela nous prélevons 20 cc. de solution ferrique que nous additionnons de 5 cc. de solution C, de 1 cc. de solution D, et d'environ 25 cc. H^2O distillée et portons à l'ébullition dans une fiole conique.

La liqueur a, à ce moment, et depuis qu'elle a reçu 1 cc. de la solution indicatrice, une coloration violacée très nette. Nous versons alors avec une burette graduée la solution d'hyposulfite jusqu'à ce que la coloration violacée disparaisse complètement et que la liqueur soit devenue tout à fait incolore. Du nombre de cc. lus à ce moment sur la burette, on déduit facilement la quantité de fer correspondant à un cc. de la solution d'hyposulfite.

En effet 1 cc. de notre solution A contenant 0,0005 de fer, le dosage, effectué comme il vient d'être indiqué a porté sur $0,0005 \times 20$; le titre fer de la solution d'hyposulfite B sera donc : $\frac{0,0005 \times 20}{N}$

N, étant le nombre de cc. de cette solution d'hyposulfite qu'il a été nécessaire de verser.

Remarques. — 1° D'après certains auteurs, la réaction indiquée en (I) serait moins simple : le sel ferrique passerait d'abord à l'état d'hyposulfite de fer rouge puis à celui de tétrathionate ferreux incolore. Nous préférons envisager la réaction telle qu'elle est figurée ci-dessus en (I).

2° Notre méthode a été établie pour doser le fer en solutions très étendues. Il peut arriver, en effet, lorsque la quantité de fer métal excède 0,200 par litre que la liqueur, après réduction totale, conserve une légère teinte vert-bleutée due aux sels ferreux. Mal-

gré cela il est très facile de saisir, à la lumière du jour, le moment précis où la teinte violette disparait.

Application du dosage du fer dans les vins. — Pour l'application aux vins, nous étendons les liqueurs A et B au 1/5.

1° Evaporer au bain-marie 20 cc. de vin dans une capsule en quartz fondu.

2° Incinérer l'extrait jusqu'à obtention d'une masse charbonneuse.

3° Reprendre par 10 cc. HCl au 1/20.

4° Triturer pendant quelques minutes la masse avec un petit agitateur à bout arrondi, puis entraîner le tout au moyen d'un jet d'eau chaude sur un filtre lisse disposé sur une fiole conique.

5° Rincer la capsule et l'agitateur avec les précautions ordinaires. Laver 3 ou 4 fois le filtre en recueillant les eaux de lavage dans la fiole conique.

6° Introduire dans la solution $0^{cc},5$ d'eau oxygénée, laisser 15 en contact à la température de 30°. Faire bouillir pour chasser l'excès de H^2O^2.

7° Ajouter 5 cc. solution C.

8° Ajouter 1 cc. solution D et porter à l'ébullition.

9° Verser à l'aide d'une burette de Mohr la solution titrée d'hyposulfite B jusqu'à décoloration.

Le résultat est fourni par $(T \times N')50$.

T étant le titre fer, de la solution d'hyposulfite, N' étant le nombre de centicubes de la solution d'hyposulfite employée pour obtenir le virage.

Cette méthode nous a constamment donné d'excellents résultats pour des vins contenant 0,006 à 0,500 par litre. Lorsque le liquide contient moins de 6 milligrammes de fer par litre, il est nécessaire de pratiquer le dosage sur 40 cc. de prise d'essai initiale.

En opérant sur une prise d'essai suffisante, la méthode est sensible pour moins de 0,001 par litre.

ERRATUM

Dans le mémoire de MM. Ch. Moureu et Ralph L. Brown, *Bull.* (4), t. 27, p. 906, ligne 15, *au lieu de :* $n_D^{20} = 1,1470$, *lire :* $n_D^{20} = 1,4770$.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1920

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. C. POULENC, BERTRAND, MEUNIER, DELÉPINE, *rapporteur*,

du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Notre budget a subi par rapport à 1919 une augmentation des plus sérieuses, puisque nous sommes passés de 78.175 fr. 60 à 130.080 fr. 05. L'an dernier, nous avions sensiblement équilibré nos recettes et nos dépenses, mais comme nous le disions, c'était une apparence d'équilibre, car il y avait eu dix-sept mille francs de rentrées inespérées. Aussi laissions-nous pressentir que l'année 1920 aurait un déficit probable.

Nous pouvons dire aujourd'hui déficit tout court, le bilan se soldant par un excédent de dépenses sur les recettes de 26.121 fr. 42. Nous sommes maintenant, et pour longtemps sans doute, dans la période où l'existence de notre *Bulletin* sera des plus précaires, surtout si nous voulons porter ses extraits au niveau qu'il convient.

L'examen des différentes parties de nos comptes donne lieu à quelques considérations qu'il importe de faire ressortir.

Recettes. — Elles se décomposent en quatre tranches :

1° Droits d'entrée et cotisations : 36.240 fr. A nous en tenir au chiffre brut, nous pourrions nous féliciter puisque l'an dernier cette tranche n'atteignait que 22.818 fr. C'est que nous avons appliqué, pour la première fois, en 1920, les relèvements des cotisations. Malheureusement les effets n'ont pas été entièrement satis-

faisants : si les membres résidants sont restés fidèles à notre Société, puisque leur nombre est passé de 228 à 248, les non-résidants se sont montrés infiniment moins empressés; 160 d'entre eux sur 576 n'ont pas répondu à notre appel. Nous pensons que nos filiales de province, si actives, sauront nous ramener de nouveaux adhérents tout en réalisant, par une heureuse décentralisation, la diffusion de la Chimie.

2° Compte dit du *Bulletin* : 29.900 fr. 60, au lieu de 22.077 fr. 35 en 1919. Ici, un compartiment se montre sous un aspect des plus favorables ; celui des abonnements qui a doublé à peu près comme le prix du *Bulletin* lui-même, ce qui indique que le nombre des abonnés n'a pas changé sensiblement. La vente des tables, d'années et de numéros divers a rapporté encore quelque argent, mais moins que l'an dernier, les particuliers et les bibliothèques ayant dès 1919 remis leurs collections à jour.

Nous en avons encore, cependant, tiré plus de 4.500 francs.

3° Intérêts divers et revenus : 20.883 fr. 77, en augmentation de 8.489 fr. 36 sur 1919. Cette augmentation a d'ailleurs sa cause unique dans ce fait que nous avons touché 9.147 fr. 28 des rentes belges que nous devons à la générosité de M. Solvay. Nous pensions même, l'an dernier, toucher une dizaine de mille francs, mais les impôts sont venus en rogner une partie. Nos revenus antérieurs ont eux aussi subi une moins-value du chef d'impôts plus lourds; de 11.453 fr. 82, ils sont passés à 10.715 fr. 94.

4° Revenus des dons et legs à affectation spéciale : 7.853 fr., comme l'an passé.

Les recettes extraordinaires n'ont bénéficié cette année que de la subvention du Syndicat des produits chimiques (100 fr.) et des remplois de titres sortis aux tirages (181 fr. 26). Il faut y joindre cependant 8.800 fr. de rachats de cotisations dont beaucoup ne sont qu'une forme déguisée de la générosité de quelques membres qui ont eu plus en vue l'intérêt de la Société chimique que le leur, ce dont nous les remercions ici. Cette somme de 8.800 fr. a été ajoutée immédiatement au capital, selon les exigences statutaires.

Dépenses. — Nos dépenses se sont accrues considérablement: elles dépassent fortement nos recettes.

Ceci provient de plusieurs causes : nous avons augmenté les appointements dans nos divers services, ce qui n'était qu'une justice tardive; nous avons dû payer plus cher les abonnements aux

journaux, etc., ce qui nous a grevé de près de 8.700 fr. de plus que l'an dernier.

C'est surtout le compte *Bulletin* qui s'est enflé. De 53.397 fr. 64 en 1919, il est passé à 89.731 fr. 52, soit une différence de 36.333 fr. 88 en plus.

Comme nos projets sont d'amplifier encore notre publication, si nous voulons la maintenir à la hauteur qui convient à notre pays, il est évident que ce déficit risque de s'accentuer. On verra toutefois, au projet de budget pour 1921, que nous aurons près de cinquante mille francs du gouvernement pour nous aider; cela permettra probablement de tenir quelque temps sans trop grand déficit et d'attendre des temps, qu'il faut souhaiter prochains, où le travail et la matière d'impression reviendront à des taux moins exagérés.

Une active propagande pour recruter de nouveaux membres reste donc toujours à l'ordre du jour. Il y a lieu d'espérer que les améliorations projetées pour notre *Bulletin* seront un facteur efficace d'adhésions nouvelles et que notre Société pourra continuer, sans faire une malheureuse faillite d'argent, son œuvre toute de dévouement à la Science chimique.

Portefeuille. — Il n'a subi aucun changement.

Nous vous proposons de ratifier les comptes ci-joints et nous vous prions de bien vouloir vous associer à la Commission des finances pour remercier chaleureusement M. Chenal, notre dévoué trésorier.

Le Rapporteur :

DELÉPINE.

COMPTES DE L'EXERCICE 1920

Recettes ordinaires.

Cotisations de 1920 et droits d'entrée :

			fr.	c.
56 droits d'entrée à 10 francs	560	»		
416 cotisations à 50 francs.....	20 800	»		
248 cotisations à 60 francs.....	14 880	»		
			36 240	»
A reporter..... ...			36 240	»

		fr. c.
Report.....		36 240 »
Rentes sur l'État et intérêts des obligations.	10 715 94	
Rentes belges.....	9 147 28	
Arrérages rentes, legs Adrian	2 000 »	
Arrérages rentes, fondation Ch. Friedel ..	5 853 »	
Intérêts sur bons de la Défense nationale.	675 »	
Intérêts sur compte courant.....	345 55	
		28 736 77
Compte du *Bulletin :*		
Annonces.....	1 230 »	
Abonnements	24 007 50	
Vente de tables	191 70	
— d'années et n^{os} divers.....	4 471 40	
		29 900 60
		94 877 37

Recettes extraordinaires.

Rachat de cotisations, MM. Ancel.....	800 »	
— — Auzies	800 »	
— — Chuit	800 »	
— — Debierne	800 »	
— — Desvignes	800 »	
— — Kestner	800 »	
— — Moreau.....	800 »	
— — Pope.....	800 »	
— — Poulenc	800 »	
— — Roché.....	800 »	
— — Sisley.....	800 »	
		8 800 »
Subvention du Syndicat des Produits chimiques.....		100 »
Bénéfices sur remploi des titres sortis aux tirages....		181 26
		103 958 63
Excédent des dépenses sur les recettes en 1920.....		26 121 42
Somme égale aux dépenses		130 080 05

Dépenses ordinaires.

Indemnité du Secrétaire général.....	500 »		
Appointements du Rédacteur en chef....	7 000 »		
— de l'Agent.....	2 500 »		
— du Bibliothécaire.....	1 000 »		
Loyer.....	2 102 80		
Service de la salle.....	360 »		
Contributions et assurances.....	237 15		
Location de la salle des Conférences.....	235 »		
Indemnités aux Conférences.....	800 »		
Gratifications diverses.....	520 »		
Excédent de dépenses du Banquet.....	835 »		
Frais de recouvrement, de correspondance, etc.....	1 377 18		
Impressions diverses, circulaires, enveloppes, etc.....	604 »		
Abonnements aux journaux et factures Georg.....	2 617 50		
Cotisation Fédération nationale de chimie de France	195 75		
Gravure sur les médailles.....	47 65		
Remboursement des jetons de présence..	357 »		
Droits de garde de titres	248 85		
Frais divers.....	441 »	fr.	c.
		21 978	88
Réserve pour le prix biennal Nicolas Leblanc.....	250 »		
Réserve pour le prix triennal Schützenberger.....	166 65		
Réserve pour le prix Adrian.....	2 000 »		
— la fondation Charles Friedel (arrérages à distribuer)..	5 268 »		
— la fondation Charles Friedel (arrérages à remployer)..	585 »		
— provenant de rachat de cotisations.....	8 800 »		
Annuité pour tables décennales.....	300 »		
		17 369	65
A reporter.....		39 348	35

			fr.	c.
Report.....			39 348	53
Compte du *Bulletin* :				
Impression du *Bulletin*, factures Dupont.		57 656 41		
Factures papeteries de Sorel-Moussel..		17 260 40		
Frais d'expédition des Bulletins et extraits, convocations aux séances :				
Factures Dupont.....	2 171 76			
— Masson.....	2 446 60			
		4 618 36		
Honoraires des rédacteurs.....		8 798 35		
Tables		1 398 »		
			89 731	52

Dépenses extraordinaires.

Souscription pour le monument Charles Gerhardt....	1 000	»
Total des dépenses.....	130 086	05

Dépenses à déduire des réserves au 31 décembre 1919.

Prix Nicolas Leblanc distribué en 1920	500	»
Prix Adrian distribué en 1920.....	2 000	»
Prix Ch. Friedel distribué en 1920	3 000	»

Portefeuille de la Société.

La Société possède :

368 Obligations du chemin de fer du P.-L.-M.
82 — — d'Orléans.
141 — — de l'Est.

Rente française 3 0/0: 1 700 francs.
— 3 0/0 (legs Adrian): 2 000 francs.
— 5 0/0 : 550 francs.
— 4 0/0 fondation Charles Friedel : 5 853 francs.
Rente belge 3 0/0 : 9 780 francs.

et en nue propriété :

1 200 francs de rente 3 0/0 (legs Rigout).

La Société possède en outre : 2 actions de l'Hôtel des Sociétés savantes.

Ces titres sont déposés au Comptoir national d'Escompte de Paris.

Réserves.

		fr. c.
Pour tables décennales :		
20 obligations Chemins de fer P.-L.-M. (non comprises dans le portefeuille)		
Solde en espèces		15 761 50
Pour le prix triennal Schützenberger		1 166 65
— biennal Nicolas Leblanc		1 250 »
— Adrian		1 500 »
Pour la fondation Charles Friedel :		
A distribuer	16 332 50	
A remployer	1 755 »	
		18 087 55
Annuités tables décennales		2 100 »
Rachat de cotisations		12 400 »
		52 265 70
Excédent des dépenses de 1920	26 121 42	
Disponibilités au 21 décembre 1919	13 563 51	
Prélevé en 1920 sur les réserves ci-dessus.	12 557 91	12 557 91
Reste		39 707 79

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1921

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	35 000	»
Rentes sur l'État et intérêts sur obligations	19 500	»
Arrérages legs Adrian	2 000	»
Arrérages fondation Charles Friedel	5 800	»
Abonnements Masson	24 000	»
Annonces	1 200	»
Subvention pour extraits supplémentaires	48 000	»
TOTAL des recettes	135 500	»

Dépenses.

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	1 500	»
Appointements du Rédacteur en chef	7 000	»
— de l'Agent	2 500	»
— du Bibliothécaire	1 000	»
Loyer	3 000	»
Service de la salle	360	»
Contributions et assurances	600	»
Gratifications diverses	520	»
Frais de recouvrement, de correspondance, propagande, etc.	2 000	»
Droits de garde	250	»
Remboursement de jetons de présence	600	»
Réserve pour le prix triennal Schützenberger	166	70
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
Versement arrérages prix Adrian	2 000	»
Réserve pour fondation Charles Friedel	5 268	»
Réserve pour augmentation du capital de la fondation Charles Friedel	585	»
	27 799	70
Laissant disponible pour l'impression du *Bulletin* et de ses tables	108 000	»

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 MARS 1921

Présidence de M. G. ANDRÉ, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. BLAIZOT, ingénieur-chimiste, 11, rue Daniel-Stern, à Paris.

M. Hervé de POMMEREAU, 65, rue des Belles-Feuilles, à Paris.

M. LEROIDE, chef des travaux de Chimie analytique à l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris.

Est nommé membre non résidant :

M. Alfred MARCUS, étudiant en chimie, 24, rue Ernest-Renan, à Besançon.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. René DEMARS, pharmacien, Docteur de l'Université, 89, avenue de Wagram, Paris (17e), présenté par MM. COMPAIN et DELÉPINE.

M. WOURTZEL, Dr ès sciences, 33, rue Denfert-Rochereau, Paris, présenté par MM. H. LE CHATELIER et GUICHARD.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. TANBERG, director of the experimental Station, du Pont de Nemours et Co, Wilmington, Delaware, U. S. A., présenté par MM. ANDREAU et BERTRAND.

M. Charles RIVALLAND, ingénieur-chimiste, chimiste au Laboratoire de la Société S. A. F., 9, avenue de Fontenay, à Fontenay-sous-Bois, présenté par MM. C. POULENC et Ph. MALVEZIN.

M. Aage KIRSCHNER, inspecteur du Laboratoire de chimie de l'Université, Ostervoldgade, 5, Copenhague (Danemark) ;

M. Hans BAGGESGAARD RASMUSSEN, assistant du Laboratoire de Chimie de l'Université, Ostervoldgade, 5, Copenhague (Danemark) ;

Présentés par MM. Einar BILMANN et Ch. MOUREU.

M. Nicolas Costeano, Dr ès sciences de l'Université de Paris, professeur de chimie à l'Université de Cernaoutzi, Bukovine (Roumanie) ;

M. le colonel pharmacien Dimitri M. Jonesco, Strada Spintzilor, 6, Bucarest (Roumanie) ;

M. Georges Dimitresco, Dr ès sciences, Dr en pharmacie, chef des travaux du Laboratoire de chimie à la Faculté de médecine, Strada Campineanu, 4, Bucarest (Roumanie) ;

M. Victor Georgiu, pharmacien, assistant du Laboratoire de chimie à la Faculté de médecine, Stradela St-Spiridon, 6, Bucarest (Roumanie) ;

M. Joseph Einchorn, Dr en pharmacie, pharmacie Rissdörper, Strada Carol, Bucarest (Roumanie) ;

Présentés par MM. Athanasescu et Fourneau.

M. F. Herles, ingénieur-chimiste, président de la Société chimique de Tchécoslovaquie, Prague I na Prikope 27 ;

M. B. Setlik, directeur du Musée technologique de Prague, Prague II Palachéko nábrezi 52;

M. F. Masek, professeur de chimie, inspecteur de l'Enseignement secondaire, Prague-Smíchov Kinského ulice 4 ;

M. J. Weiss, ingénieur-chimiste, propriétaire d'un laboratoire d'analyses, Prague II Smecky 7 a ;

M. V. Jirotka, ingénieur-chimiste à la brasserie de Louvy, Bohême-Tchécoslovaquie ;

M. V. Kubelka, Dr ès sciences techniques, professeur à l'École polytechnique de Brno, Moravie-Tchécoslovaquie ;

M. J. Pikl, ingénieur-chimiste, professeur à l'École de commerce de Banská, Bystrica, Tchécoslovaquie ;

M. B. Neumann, ingénieur-chimiste à la fabrique de wagons de Koprivnice, Moravie-Tchécoslovaquie ;

M. E. Helfer, ingénieur-chimiste en chef à Vitkovice, Moravie-Tchécoslovaquie ;

M. F. Pechacek, ingénieur-chimiste à la sucrerie de Melník, Bohême-Tchécoslovaquie ;

Bureau des brevets de la République tchécoslovaque, Prague II, Pauská ulice 1 ;

Présentés par MM. E. Votocek et Jos. Hanus.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Séparation des métaux du second groupe analytique, de C. G. Longinescu et G. P. Teodorescu.

M. le Président fait part de la nomination dans l'ordre de la Légion d'honneur de nos collègues : E. DE LAIRE, au grade d'officier ; G. TANRET au grade de chevalier ; il félicite les nouveaux promus au nom de la Société.

La Societatea de Chimie din România envoie ses condoléances à la *Société chimique de France* à l'occasion de la mort d'Em. BOURQUELOT.

Tables annuelles de constantes et données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie.

M. Ch. MARIE, secrétaire général des Tables annuelles de constantes et données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie, fait savoir à la Société que le volume IV de oette importante publication paraîtra prochainement.

Ce volume contiendra la documentation numérique des années 1913, 1914, 1915 et 1916. La première paraîtra fin juin et la deuxième quelques mois plus tard.

Les membres de la Société chimique bénéficient d'une réduction d'environ 25 0/0 à condition d'envoyer leur souscription avant le 30 juin 1921.

Les membres de la Société qui désirent des renseignements plus précis sont priés de s'adresser au Secrétaire général du Comité des Tables, M. Charles MARIE, 9, rue de Bagneux, Paris, 6e.

Dès maintenant les prix en souscription ont été fixés ainsi :

1re partie : Brochée 75 fr. ; reliée 90 fr.

Le volume complet : Broché 150 fr. ; relié 180 fr.

Sur les indicateurs colorés en acidimétrie.

M. AUGER intéresse vivement l'assistance par son brillant exposé de la théorie des indicateurs et sa présentation des indicateurs les plus récemment découverts.

Dans une deuxième causerie, qui aura lieu le 8 avril, il en résumera les applications.

Le texte d'ensemble sera ensuite publié au *Bulletin*.

La synthèse catalytique de l'ammoniaque à l'aide du fer réduit.

M. FRÉJACQUES expose les résultats obtenus dans la catalyse de l'ammoniaque avec du fer réduit de l'oxyde fondu.

Les essais furent faits d'abord à la pression atmosphérique avec divers échantillons d'oxyde de fer fondus soit seuls soit après adjonction de diverses impuretés.

Les meilleurs résultats furent obtenus avec de l'oxyde de fer pur fondu avec un peu d'alumine. L'adjonction de chaux et de magnésie donne également de bons résultats, tandis que l'adjonction de silice diminue l'activité catalytique du fer.

Des essais sous 59 atm., faits en vue de déterminer la teneur optima en alumine, ont montré que cette teneur est voisine de 2 0/0.

Enfin d'autres essais sous pression furent faits en vue de déterminer les conditions de température et de vitesse de courant gazeux optima. La température optima a été trouvée être de 560° et la vitesse optima à cette température et sous 50 atm. de 562 mc. par heure et par litre de catalyseur avec une production de $7^{kg},650$ d'ammoniaque et une teneur en volume de 1,78 0/0.

L'examen de ces sortes de catalyseurs au microscope métallographique a montré qu'il y a vraisemblablement formation d'une solution solide d'alumine dans l'oxyde de fer tant que la teneur ne dépasse pas 3 0/0 et formation d'une combinaison irréductible par l'hydrogène pour des teneurs plus élevées. La chaux et la magnésie donnent également des solutions solides, tandis que la silice même en petite quantité donne des silicates de fer irréductibles.

Influence de la chaleur sur l'activité des diastases.

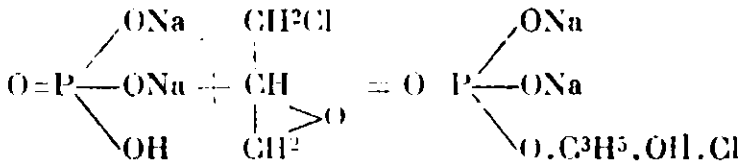
MM. Gabriel Bertrand et A. Compton ont trouvé que la température optima et la température mortelle de la salicinase varient avec la durée de l'expérience : elles sont d'autant plus basses que le temps laissé à la diastase pour agir sur la salicine est plus long. Ces faits concordent avec ceux que les auteurs avaient signalés en 1911 au sujet de l'amygdalase et de l'amygdalinase.

Il a été constaté, en outre, qu'au dessous d'une certaine température, ici de 30°, la diastase ne subit pour ainsi dire pas d'altération sous l'influence de la chaleur. Elle est dans une zone de thermostabilité qui correspond aux conditions de son apparition et de son fonctionnement dans le végétal et dont il y aura lieu désormais de tenir compte lorsqu'on étudiera le rôle physiologique et les lois d'action des diastases.

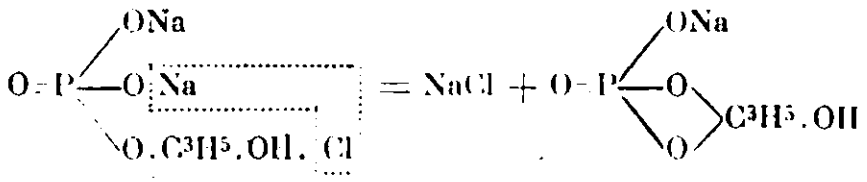
Action de l'épichlorhydrine sur le phosphate bisodique en solution aqueuse.

M. Octave Bailly démontre que cette action a lieu en deux temps :

1er Temps : Formation de chlorhydrine glycérophosphorique :



2e Temps : Décomposition de cette chlorhydrine avec élimination de chlorure de sodium et formation d'un diéther monoglycéromonophosphorique :



susceptible de répondre à l'une des deux constitutions possibles $\alpha.\beta$ ou $\alpha.\gamma$, selon la façon dont s'est effectuée au premier temps, l'ouverture de la fonction oxyde d'éthylène.

L'auteur opte pour la constitution $\alpha.\gamma$ par analogie avec la réaction comparable du glycide sur le même sel, dans les mêmes conditions, qui conduit à l'obtention exclusive d'acide α-glycérophosphorique.

SÉANCE DU VENDREDI 8 AVRIL 1921.

Présidence de M. G. André, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. René Demars, pharmacien, Directeur de l'Université, 89, avenue de Wagram, Paris (17e);

M. Wourtzel, Dr ès sciences, 33, rue Denfert-Rochereau, Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. TANBERG, director of the experimental Station, du Pont de Nemours et C°, Wilmington, Delaware, U. S. A. ;

M. Charles RIVALLAND, ingénieur-chimiste, chimiste au Laboratoire de la Société S. A. F., 9, avenue de Fontenay, à Fontenay-sous-Bois;

M. Aage KIRSCHNER, inspecteur du Laboratoire de chimie de l'Université, Ostervoldgade, 5, Copenhague (Danemark);

M. Hans BAGGESGAARD RASMUSSEN, assistant du Laboratoire de chimie de l'Université, Ostervoldgade, 5, Copenhague (Danemark);

M. Nicolas COSTEANU, Dr ès sciences de l'Université de Paris, professeur de chimie à l'Université de Cernautzi, Bukovine (Roumanie);

M. le colonel pharmacien Dimitri M. JONESCO, Strada Spintzilor, 6, Bucarest (Roumanie);

M. Georges DIMITRESCO, Dr ès sciences, Dr en pharmacie, chef des travaux du Laboratoire de chimie à la Faculté de médecine, Strada Campineanu, 4, Bucarest (Roumanie);

M. Victor GEORGIU, pharmacien, assistant du Laboratoire de chimie à la Faculté de médecine, Stradela St-Spiridon, 6, Bucarest (Roumanie);

M. Joseph EINCHORN, Dr en pharmacie, pharmacie Rissdörper, Strada Carol, Bucarest (Roumanie);

M. F. HERLES, ingénieur-chimiste, président de la Société chimique de Tchécoslovaquie, Prague I na Prikope 27;

M. B. SETLIK, directeur du Musée technologique de Prague, Prague II Palachéko nábrezí 52;

M. F. MASEK, professeur de chimie, inspecteur de l'Enseignement secondaire, Prague-Smichov Kinského ulice 4;

M. J. WEISS, ingénieur-chimiste, propriétaire d'un laboratoire d'analyses, Prague II Smecky 7 a;

M. V. JIROTKA, ingénieur-chimiste à la brasserie de Louvy, Bohême-Tchécoslovaquie;

M. V. KUBELKA, Dr ès sciences techniques, professeur à l'École polytechnique de Brno, Moravie-Tchécoslovaquie;

M. J. PIKL, ingénieur-chimiste, professeur à l'École de commerce de Banská, Bystrica, Tchécoslovaquie;

M. B. NEUMANN, ingénieur-chimiste à la fabrique de wagons de Koprivnice, Moravie-Tchécoslovaquie;

M. E. Helfer, ingénieur-chimiste en chef à Vítkovice, Moravie-Tchécoslovaquie;

M. F. Pechacek, ingénieur-chimiste à la sucrerie de Melnik, Bohême-Tchécoslovaquie;

Bureau des brevets de la République tchécoslovaque, Prague II, Pauská ulice 1.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Henri Moureu, ingénieur E. P. C., 18, rue Pierre-Curie, Paris, présenté par MM. A. Lepape et Ch. Dufraisse ;

M. Henri Estève, licencié ès sciences, 5, rue des Minimes, à Paris, présenté par MM. Delange et Delépine;

M. Albert Mouchet, ingénieur-chimiste, 3, avenue de la Forêt Combs-la-Ville (Seine-et-Marne), présenté par MM. Guyot et Fiore.

M. Valin, chimiste à la Pharmacie centrale de France, 21, rue des Nonnains-d'Hyères, à Paris, présenté par MM. Buchet et Gillet.

Sont proposés pour être membres non résidants :

Mlle Pauline Alexandre, licenciée ès sciences, étudiante en chimie, 53, Grande-Rue, à Besançon;

Mlle Aimée Roux, licenciée ès sciences, 28, rue des Fontenottes, à Besançon;

M. Michel Céamis, étudiant en chimie, 20, rue de la République, à Besançon;

Présentés par M. et Mme Martinet.

M. Joachim Cauquil, préparateur à la Faculté de pharmacie de Montpellier;

M. Julien Fabre, préparateur à la Faculté de pharmacie de Montpellier;

Présentés par MM. Fonzes-Diacon et Raynaud.

M. H. Polak, directeur des « Polak's Frutal Works », à Amersfoort (Hollande), présenté par MM. P. van Romburgh et E. Cohen.

M. le Dr Jan Zawidzki, professeur de chimie inorganique à l'École polytechnique, 3, rue Polna, à Varsovie ;

M. le Dr Joseph Zawadzki, chargé de cours et directeur du laboratoire de chimie industrielle minérale à l'École polytechnique, 3, rue Polna, à Varsovie;

M. Jean Zaleski, directeur du laboratoire de l'hôpital Ujazdow, à Varsovie;

M. Edmond TREPKA, professeur extraordinaire à l'École polytechnique, 2, rue Nowosenatorska, à Varsovie;

M. Artur GOLDSOBEL, ingénieur-chimiste, 9, rue Pusta, à Lodz (Pologne);

M. Stanislas GUNDLACH, chimiste, 101, rue Kilinski, à Lodz (Pologne);

M. Jan HARABASZEWSKI, ingénieur-chimiste, 22, Hoza, à Varsovie;

M. Vitold HENNEL, étudiant de l'Université, 70, rue Koszykowa, à Varsovie;

M. Alfred HIRSZOWSKI, docteur ès sciences, directeur de la fabrique de matières colorantes K. Scheibler et L. Grohman, 37, rue Sienkiewicz, à Lodz (Pologne);

M. le Dr Vincent HUMNICKI, sous-directeur de l'École de commerce, 12, rue Prosta, à Varsovie;

M. le Dr Casimir JABLCZYNSKI, professeur de chimie anorganique à l'Université de Varsovie;

Mlle Aniela KOMORNICKA, préparateur à l'École polytechnique, 12, Mokotowska, à Varsovie.

M. Thadée KOZNIEWSKI, professeur à l'Université, 61, rue Hoza, à Varsovie;

M. Casimir KRASNODELSKI, étudiant à l'École polytechnique, 4, Nowourejska, à Varsovie;

M. Victor LAMPÉ, professeur à l'Université de Varsovie;

M. Léon MARCHLEWSKI, président de la Société chimique de Pologne, professeur à l'Université de Cracovie, membre de l'Académie des Sciences de Cracovie;

M. Thadée MARKOWSKI, ingénieur-chimiste, directeur de l'imprimerie L. Geyer, 301, rue Piotrkowska, à Lodz (Pologne);

M. Thadée MILOBEDZKI, professeur à l'École supérieure d'agriculture, 17, Miodowa, à Varsovie;

M. Bronislaw NOWAKOWSKI, étudiant à l'École polytechnique, 9/32, rue Wielka, à Varsovie;

M. Étienne OTOLSKI, procurateur de la Société anonyme Louis Spiess et fils, 11, rue Pietkna, à Varsovie;

M. Witold PLACHECKI, chimiste, administrateur de la Société K. Scheibler et Grolunan, 3, rue Tylna, à Lodz (Pologne);

M. Joseph MIKULOWSKI-POMORSKI, professeur de chimie agricole à l'École supérieure d'agriculture, 17, Miodowa, à Varsovie;

M. Thomas PYTASZ, chef des travaux à l'École polytechnique, 72/10, rue Wilcza, à Varsovie;

M. Casimir RODZIEWCZ, étudiant à l'École polytechnique, 50/7 Polna, à Varsovie;

M. Sigismond WOJNICZ-SIANOZECKI, professeur à l'Université libre de Pologne, École polytechnique, à Varsovie;

M. Casimir STAWINSKI, professeur à l'Université de Vilno (Pologne);

M. Lucien SZNAJDER, docteur ès sciences, professeur, 11, rue Zielona, à Lodz (Pologne);

M. Wojciech SWIETOSLAWSKI, professeur de chimie-physique à l'École polytechnique, 75/4 Koszykova, à Varsovie;

M. Marceli STRUSZYNSKI, chef des travaux à l'École polytechnique, 70/22 Koszykowa, à Varsovie;

M. Joseph STRASBURGER, industriel, 45, rue Chlodna, à Varsovie;

M. Casimir SMOLENSKI, professeur de technologie chimique à l'École polytechnique, 75, rue Koszykowa, à Varsovie;

M. Ludwik SZPERL, professeur de chimie minérale à l'École polytechnique, 3, rue Polna, à Varsovie;

M. Boleslas FENSTEN, ingénieur-chimiste, 40, rue Przejazd, à Lodz (Pologne);

M. Romuald DOBROWOLSKI, préparateur à l'École polytechnique, 3, rue Polna, à Varsovie;

M. Joseph Georges BOGUSKI, professeur, 5, Freta, à Varsovie;

M. Stanislas BONDZYNSKI, professeur à l'Université, laboratoire de chimie physiologique, à Varsovie;

M. Antoine BRYNK, ingénieur, 1, Zgoda, à Varsovie;

M. Jerzy CHODKOWSKI, préparateur à l'École polytechnique, 3, rue Polna, à Varsovie;

M. Léon CZERNIAKOW, étudiant à l'École polytechnique, 64/6 rue Polna, à Varsovie.

Présentés par le Bureau de la Société chimique de Pologne.

M. Ralph BROWN, Bureau of Mines, experiment station, Pittsburgh, P. A. (U. S. A.), présenté par MM. MOUREU et DUFRAISSE.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Annuario per le industrie chimiche e farmaceutiche. Anno II, 1919.

Esbozo de las formaciones vegetales de Venezuela, de H. Pittier.

Uber die Molekularattraktion, de K. Järvinen.

Development of liquide oxygen explosives during the war, de G. S. Rice.

Strength and Velocity of detonation of various military explosives, de W. C. Cope.

The rôle chemistry in the war, de A. A. Noyes, Ch. E. Munroe et C. J. West.

Trinitrotoluene poisoning, its nature, diagnosis, and prevention. — The toxic action of « parazol ». — Mercury fulminate as a skin irritant, de C. Vœgtlin, Ch. W. Hooper, J. M. Johnson et A. R. Livingstone.

Deux plis cachetés (nos 292 et 293) ont été déposés par M. Boiry à la date du 16 mars 1921.

Un pli cacheté (n° 294) a été déposé par M. Aurry à la date du 8 avril 1921.

M. le Président fait part à la Société de la nomination de nos collègues, MM. Grignard et Sabatier, comme membres d'honneur de la Société chimique de Belgique; il leur envoie les félicitations de la Société pour cette distinction.

M. le Président félicite notre collègue et ancien président G. Bertrand de sa promotion d'officier de la Légion d'honneur.

M. Moureu a représenté la Société chimique de France au meeting annuel de la *Chemical Society of London*. Il donne lecture du toast suivant, qu'il a prononcé au banquet clôturant le meeting :

Monsieur le Président,

Messieurs et chers Collègues,

J'apporte le salut de la Société chimique de France à la Chemical Society. Salut cordial et fraternel, parce qu'il est l'expression d'une estime profonde et d'une sincère amitié.

Nous savons, en France, tout ce que la Chimie doit à la patrie des Priestley, des Cavendish, des Dalton, des Davy, des Faraday, des Frankland, des Williamson, des Perkin, des Crookes, des Ramsay, pour n'évoquer que la mémoire de quelques grands disparus. Et combien le présent est digne de ce glorieux passé! Il n'y a qu'à parcourir vos publications pour y trouver couramment de remarquables travaux, et je n'aurais qu'à promener mon regard autour de cette table pour y apercevoir bien des personnalités

illustres. Ce qui caractérise votre esprit scientifique c'est l'audace : audace des conceptions et audace de l'expérimentation. Plus que quiconque vous professez que dans le domaine de l'inconnu rien n'est *à priori* impossible, plus que quiconque vous êtes pénétrés de ce vers célèbre d'un de nos poètes :

« Le vrai peut quelquefois n'être pas vraisemblable ».

Vous faites volontiers litière des théories les plus classiques, vous ignorez l'idée préconçue. Soyez en loués : à cette indépendance intellectuelle vous devez vos plus retentissantes découvertes. Nous sommes des admirateurs fervents de la science britannique, et nous aimons à proclamer la large part qui lui revient dans l'amélioration de la condition humaine.

Si, pendant trop longtemps et sauf de rares exceptions, les relations entre les savants des deux côtés du détroit furent pour ainsi dire inexistantes, alors que des rencontres fréquentes eussent sans doute pu avancer l'heure du rapprochement des deux nations, félicitons-nous d'être aujourd'hui dans l'ère des rapports amicaux, basés sur le souvenir de terribles luttes soutenues et de douloureuses épreuves subies côte à côte pour la défense du Droit et de la Liberté. Comment pourrait-on songer sans émotion à ces études, toujours urgentes, que, durant quatre mortelles années, chimistes anglais et français ont poursuivies ensemble dans la plus pure atmosphère de confiance réciproque, mettant tout en commun : l'expérience, l'intelligence, l'imagination, le dévouement, l'enthousiasme, le cœur! Rappellerai-je aussi que c'est à Paris et à Londres que fut fondée la Confédération interalliée des associations de Chimie, qui devint aussitôt après, à Bruxelles, l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée, ce jeune organisme déjà si vivace et si riche de promesses? Une telle communauté d'aspirations, née dans de telles circonstances, ne pouvait manquer de créer de nombreux liens d'affection individuels, devenus rapidement comme autant de centres de cristallisation pour l'extension générale des mutuelles sympathies. Et voici déjà apparaître maints symptômes significatifs : c'est l'interpénétration, en pleine voie de développement, de nos Sociétés de Chimie pure et de Chimie industrielle; c'est l'utilisation, jadis trop exceptionnelle, de quelques ouvrages anglais dans nos milieux scientifiques ainsi que de livres français dans vos universités, en attendant un échange si désirable de disciples entre vos laboratoires et les nôtres. N'est-il pas superflu d'ajouter que la multiplication et la diversité des contacts ne peut, en dehors du domaine du sentiment,

que profiter grandement aux uns comme aux autres? Nous avons beaucoup à apprendre de vous, et je me permets de penser que vous ne perdrez rien à nous fréquenter davantage.

Mes chers Collègues,

C'est avec empressement que la Société chimique de France a accepté la gracieuse invitation du Président Sir James Dobbie et du Conseil de la Chemical Society, et c'est avec joie que, tout en regrettant que notre Président le Professeur André n'ait pas pu se rendre personnellement parmi vous, j'ai accepté de venir en son lieu et place répondre à votre appel. Je vous exprime mes plus vifs remerciements pour l'accueil si cordial, accompagné des plus flatteurs compliments, que vous m'avez réservé. Je suis extrêmement heureux et fier d'être ce soir votre hôte. Outre la satisfaction et l'honneur que cela m'a valu de lier connaissance avec nombre de savants fort distingués dont je suivais depuis longtemps les travaux avec intérêt, j'ai eu le plaisir de retrouver quelques compagnons de travail de ces moments inoubliables où nos cœurs palpitaient des mêmes angoisses et des mêmes espérances. Aussi est-ce avec toute la chaleur de mon âme que je lève mon verre à l'union cordiale de nos deux patries, à la pleine réalisation de notre commun idéal, à la prospérité de la Chemical Society et à la gloire de la science britannique, à la collaboration toujours plus amicale de nos groupements scientifiques. Je bois enfin à la santé de tous les membres de cette brillante assemblée en portant celle de son éminent Président Sir James Dobbie.

Sur les indicateurs colorés en acidimétrie.

Dans sa deuxième causerie, écoutée avec le même intérêt que la précédente, M. Auger parle de l'emploi des indicateurs colorés et indique leurs principales applications.

Sur les oxydes inférieurs du titane.

M. Maurice Billy a essayé une manière indirecte pour obtenir un oxyde inférieur du titane.

Par analogie avec la réduction accidentelle connue des chlorures de phosphore par les matières organiques qui donne des sous-oxydes jaunes, il a fait agir le polyoxyméthylène (CH^2O)^x solide, sur le tétrachlorure de titane ($TiCl^4$). Il obtient d'abord un

composé d'addition; puis, au bout de 20 heures de contact à 137° et avec un dégagement de CO, HCl, $COCl^2$, il se forme une substance insoluble dans l'eau chlorhydrique, l'alcool, l'ammoniaque. Ce produit chauffé dans le vide en vase clos jusqu'au rouge donne un oxyde bleu violacé de composition Ti^2O^3. Le composé d'addition $(CH^2O)^n$ et chlorure se forme également avec $SnCl^4$ et $SiCl^4$.

Une méthode de réduction très simple a été appliquée à l'anhydride titanique :

On mélange intimement à sec des poudres finement porphyrisées de TiO^2 et de Ti (en excès), on les comprime fortement. Les comprimés sont chauffés dans le vide de la trompe à mercure ou dans des creusets protégés par une brasque (rutile + Mg).

On obtient avec le même mélange des oxydes différents suivant la température exercée : vers 700°, Ti^3O^5; vers 1000°, Ti^2O^3; vers 1200°, Ti^3O^4; vers 1500°, TiO. Le métal en excès est enlevé avec une lessive concentrée de potasse vers 130°. Cette méthode peut être appliquée aux oxydes de Fe, Mn, Mo, Tu.

M. Billy se propose de contrôler l'individualité de ses oxydes de titane par la balance magnétique.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 FÉVRIER 1921.

Présidence de M. SISLEY, *président.*

Causerie de M. A. MOREL *sur l'état actuel de la question des composés arsenicaux aromatiques.* M. Morel a montré les résultats importants auxquels a abouti la collaboration du chimiste coloriste et du pharmacodynamicien dans l'étude des composés arsenicaux aromatiques.

A la suite de cette causerie MM. A. MOREL et A. DUTEIL font une communication sur le composé diazoamidé de l'arsanilate de soude et son dérivé mercurique de substitution. Un mémoire détaillé sera publié au *Bulletin.*

SÉANCE DU 18 MARS 1921.

Présidence de M. SISLEY, *président.*

M. L. MEUNIER fait *sur les propriétés de la gélatine* une causerie très intéressante et documentée qui a été particulièrement appréciée de l'auditoire.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 17 MARS 1921.

M. MESTREZAT, qui a expérimenté en 1919 des échantillons de Bleu C4B Poirrier achetés dans le commerce, a procédé à des nouvelles déterminations alcalimétriques en présence d'échantillons provenant des collections mêmes du Laboratoire de MM. Engel et Ville. Il montre que cet indicateur ne saurait être utilisé dans la pratique analytique courante. Les virages obtenus sont peu nets, ils ont lieu avant la neutralisation complète des alcalis libres par les acides ajoutés au milieu. Les carbonates alcalins présentent à leur égard une légère alcalinité contrairement à ce qu'il est classique d'indiquer. En chimie physique, le virage *progressif* du Bleu C4B Poirrier, qui a lieu pour un *p*H très faible, trouverait peut-être des applications.

M. GODCHOT fait connaître les résultats qu'il a obtenus en partant de la thuyamenthone (diméthyl-1.2-isopropyl-3-cyclopentanone), préparée à l'acide de la thuyone par le procédé indiqué par lui (*C. R.*, t. **158**, p. 1807).

Hydrogénée par le nickel réduit à 280°, la thuyamenthone fournit le diméthyl-1.2-isopropyl-3-cyclopentane (Eb. = 146°-148°; $d_{15} = 0,798$; $n^{D}_{15} = 1,4364$; R. M. trouvée = 45,85; R. M. calculée = 46,03). Elle peut servir de matière première pour obtenir des carbures tétrasubstitués homologues du cyclopentane. Lorsqu'on fait, en effet, réagir les organo-magnésiens sur cette cétone, on obtient, non l'alcool tertiaire, mais le mélange de 2 carbures isomères qui en dérivent par déshydration et qui, hydrogénés par le nickel, à 180°, donnent naissance au carbure saturé correspon-

dant. C'est ainsi qu'avec CH^3MgBr, l'auteur a obtenu le triméthyl-1.2.3-isopropyl-4-cyclopentane (Eb. = 157°-158°; $d_{15} = 0,7833$; $n^D_{13} = 1,4326$; R. M. trouvée = 51,05; R. M. calculée = 50,64).

Soumise à l'action condensante de CaH^2 (*C. R.*, t. **169**, p. 62 et p. 1168), la thuyamenthone fournit la diméthyl-2.3-isopropyl-4-cyclopentylidène-diméthyl-2.3-isopropyl-4-cyclopentanone-1. (Eb. = 182°-184° sous 10 mm.; $d_{15} = 0,9123$; $n^D_{15} = 1,4825$).

M. Fonzes-Dracon signale la présence d'acide tartrique libre dans les vins rouges de 1920, en proportions beaucoup plus élevées que celles considérées comme pouvant exister dans les vins normaux; elle peut atteindre 3gr,6 et dépasse souvent 1gr,50 par litre.

L'année ayant été particulièrement sèche, les eaux météoriques n'ont pu mobiliser toute la potasse nécessaire à la transformation de l'acide tartrique en crème de tartre surtout dans les vins, pourtant riches en alcool, récoltés un peu hâtivement par crainte d'une invasion de cochylis.

Ces faits doivent être signalés aux experts qui pourraient tirer de la présence de ce fort excès d'acide tartrique libre une conclusion erronée de mouillage dissimulé et aux viticulteurs qui peuvent avoir à se défendre contre une telle accusation portée par un acheteur peu soucieux de prendre livraison d'une marchandise que la baisse actuelle des cours a fortement dépréciée.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 12 MARS 1921.

Présidence de M. P. Sabatier, *président.*

Il est procédé au renouvellement du bureau pour 1921. Sont élus :

Président : M. Giran ; vice-présidents : MM. Aloy et Hérisson-Lapabre; secrétaire général : M. Gaudion ; secrétaire adjoint : M. Abribat ; trésorier : M. Baillaud.

MM. P. Sabatier et B. Kubota ont étudié dans un certain nombre de cas nouveaux l'hydrogénation directe par catalyse sur le

cuivre en système gazeux. Le cuivre employé était obtenu par réduction à 200° de l'hydrate noir tétracuivrique.

L'*aldéhyde benzoïque* vers 350° fournit lentement du benzène et du toluène, avec séparation d'oxyde de carbone.

L'*acétophénone* est (comme sur le nickel à 300°) hydrogénée lentement à 350° en éthylbenzène.

L'*éthylphénylcétone* fournit le propylbenzène.

La *benzoylpropanone* (qui sur le nickel donne surtout du butylbenzène, avec un peu de toluène et d'alcool propylique) fournit à 350° de l'*acétophénone* et de l'aldéhyde éthylique partiellement hydrogénée en alcool.

La *benzoquinone* fournit régulièrement à 300° de l'hydroquinone.

L'*anhydride phtalique* (comme avec le nickel à 200°) donne sur le cuivre à 350° le phtalide $C^6H^5<\begin{smallmatrix}CO\\CH^2\end{smallmatrix}>O$.

M. J. Durand, en préparant, en milieu aqueux, le picrate de plomb normal, a constamment obtenu des aiguilles jaune d'or, renfermant une molécule d'eau, et dont la manipulation, à la température ordinaire, ne lui a jamais donné d'explosion. Il n'a pu obtenir les aiguilles brunes qui, d'après les auteurs, seraient d'une sensibilité extrême au choc.

Dans le but de préciser le rôle du plomb dans l'explosion des usines et des dépôts de mélinite, au cours d'incendies éventuels, l'auteur a chauffé graduellement de petites quantités de picrate de plomb normal. Le sel se déshydrate, puis fond vers 280° avec charbonnement; à 297° et *jamais au-dessous* il explose violemment. Cette explosion n'amorce pas celle de la mélinite qui peut se trouver au contact.

La stabilité relative du picrate de plomb normal, jusqu'à 297°, a engagé l'auteur à tenter la préparation de ce corps par voie sèche, en chauffant sur le bloc Maquenne, quelques parcelles de litharge avec de l'acide picrique en cristaux.

Ce dernier, aussitôt fondu, donne avec la litharge un liquide rouge, qui explose avec une extrême violence à 275°, *soit 22° au-dessous du picrate normal. Cette explosion provoque celle de toute masse de mélinite qui peut se trouver au contact.* (Par contre, avec PbO^2 ou Pb^3O^4 et l'acide picrique, on n'obtient que le picrate normal).

L'auteur appelle « isopicrate de plomb » le produit obtenu en chauffant à sec l'acide picrique avec PbO, et se propose d'en

établir la constitution. Il pense que c'est à la formation, puis à l'explosion d'une faible masse de ce corps, qu'il convient d'attribuer l'explosion accidentelle en masse de la mélinite au cours des incendies, la moindre parcelle de plomb que peut renfermer l'usine se recouvrant, à chaud, d'une pellicule de PbO.

L'auteur a vérifié ensuite que les picrates de la plupart des autres métaux explosent à une température fixe, toujours supérieure à celle du picrate normal de plomb.

M. M. Abribat, après avoir rappelé les règles que MM. A. et L. Lumière ont établies au sujet de la constitution des révélateurs photographiques organiques, remarque que tous les composés obéissant à ces règles peuvent fournir des produits d'oxydation à constitutions quinoniques ou quinhydroniques. Il était intéressant de vérifier si la fonction développatrice ne tenait pas exclusivement à cette propriété. Dans ce but, l'auteur a essayé des composés ne remplissant pas les conditions énoncées dans les règles de M. M. Lumière, mais qui sont cependant susceptibles de donner des composés quinoïdes par oxydation, par exemple des leucobases de colorants du triphénylméthane : le *vert malachite* et la *fuchsine*.

Les solutions aqueuses de ces colorants ont été traitées par un courant de gaz sulfureux. Les solutions des leucobases ainsi préparées ont été neutralisées par du carbonate de soude jusqu'à réaction légèrement basique. Les dissolutions ainsi obtenues, contenant par conséquent la leucobase, du sulfite et du carbonate de soude, ont *nettement révélé* des papiers au bromure d'argent, préalablement impressionnés. Des résultats analogues ont été obtenus avec des colorants appartenant à d'autres groupes, par exemple le leuco-indigo.

Les règles de M. M. Lumière sont insuffisantes pour expliquer ces faits. On peut alors penser que la propriété révélatrice de ces corps tient à ce qu'ils prennent par oxydation une constitution quinonique pour redonner les colorants d'où ils dérivent.

La purification préalable des corps employés, par cristallisation fractionnée, a permis d'éviter toute action due aux impuretés.

L'auteur se propose de continuer ces travaux en expérimentant d'autres colorants quinoïdes et non-quinoïdes.

MM. P. Sabatier et J. Durand ont obtenu, par action directe du chlorure cuivreux solide sur un excès de peroxyde d'azote liquide, une poudre noire qui, abandonnée sous cloche en présence d'acide

sulfurique, dégage du peroxyde d'azote jusqu'à ce que sa composition soit devenue $4Cu^2Cl^2,N^2O^4$. Cette composition pourrait être représentée par la formule $4CuCl^2,Cu^4(NO^2)^2$, et figurerait ainsi une combinaison de chlorure cuivrique et du cuivre nitré de Sabatier et Senderens.

Ce chlorure de cuivre nitré se conserve indéfiniment à froid en tube scellé. Chauffé, il dégage du peroxyde d'azote. L'eau le détruit avec dégagement d'*oxyde azotique* et régénération du chlorure cuivreux. Il réagit aisément soit à froid soit à température peu élevée, sur un grand nombre de composés organiques.

Une formation analogue est fournie par le bromure cuivreux. Avec l'iodure cuivreux, le phénomène est plus complexe et sera ultérieurement défini. Les halogénures argentique et mercureux ne donnent lieu à aucune fixation de peroxyde d'azote.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 27. — Quelques réflexions sur le mémoire de M. Louis Dubreuil ; par M. F. WALD.

(17.3.1921).

La manière extrêmement élégante dont M. Dubreuil a développé son problème (1) me donne l'occasion de formuler les résultats de quelques-uns de mes anciens travaux d'une manière nouvelle et très courte et d'ajouter quelques considérations nouvelles. Je me permets d'observer que la règle de M. Dubreuil concernant le nombre des constituants indépendants, bien que tout à fait exacte, n'est cependant pas nouvelle. Je l'ai déjà énoncée (2) dans sa forme inverse, il est vrai, en 1897.

Pour que dans une seule équation chimique il y ait des constituants dépendants, le nombre k de constituants doit être égal ou supérieur au nombre des corps n. Prenons comme exemple l'équation chimique :

$$HNa^2PO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 + 2NaNO^3 + HNO^3$$

(1) M. Dubreuil. Calcul du nombre des constituants indépendants d'un système de corps (*Bull. Soc. chim.*, 1920, (4), t. **27**, p. 809).

(2) F. Wald. Die Chemischen Proportionen (*Zeit. f. phys. Ch.*, 1897, t. **22**, p. 262).

ou $n = 5$ et, en comptant PO^4 et NO^3 comme constituants, $k = 5$. Dans le tableau rectangulaire de M. Dubreuil, p. 810 (*l.c.*) on a donc :

$$\left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \end{matrix} \right\| \begin{matrix} \ldots\ldots (H) \\ \ldots\ldots (Na) \\ \ldots\ldots (PO^4) \\ \ldots\ldots (Ag) \\ \ldots\ldots (NO^3) \end{matrix}$$

et le déterminant principal est du 4e degré. Si nous exprimons la relation entre les termes de ce tableau selon les lignes, nous obtenons des équations analogues à l'équation (2) de M. Dubreuil, par lesquelles nous exprimons le principe de la conservation des corps simples.

Si au contraire nous faisons la même chose en suivant les colonnes, nous trouvons d'abord les facteurs correspondant aux constituants :

$$\begin{matrix} H & Na & PO^4 & Ag & NO^3 \\ \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_5 \end{matrix}$$

et, en désignant conventionnellement $\lambda_1 = +1$, nous avons :

$$\lambda_2 = +1 \qquad \lambda_3 = -3 \qquad \lambda_4 = +1 \qquad \lambda_5 = -1$$

nous pouvons donc écrire :

$$H- \qquad Na- \qquad \equiv PO^4 \qquad Ag- \qquad -NO^3$$

et nous exprimons les équations mentionnées par les formules :

$$\begin{matrix} H \\ Na \\ Na \end{matrix}\!\!>\!\!-PO^4 \qquad Ag-NO^3 \qquad \begin{matrix} Ag \\ Ag \\ Ag \end{matrix}\!\!>\!\!-PO^4 \qquad Na-NO^3 \qquad H-NO^3$$

Nous avons trouvé par cela des valences ; toutefois on n'obtient des valences qu'avec une équation chimique dans laquelle il y a des constituants dépendants ($K \geqslant n$) et dans laquelle tous les éléments se trouvent à l'état combiné (1).

En considérant de cette manière les réactions des combinaisons : HCl, H^2O, H^2S, PCl^5, PCl^3S, PO^4H^3, PSO^3H^3, on trouve pour les corps simples : H, Cl, S, O, P, les valences $+1$, -1, -2, -2, $+5$, la première valeur étant conventionnelle.

(1) F. Wald. Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie (*Zeit. f. phys. Ch.*, 1898, t. **26**, p. 77).

sulfurique, dégage du peroxyde d'azote jusqu'à ce que sa composition soit devenue $4Cu^2Cl^2,N^2O^4$. Cette composition pourrait être représentée par la formule $4CuCl^2,Cu^4(NO^2)^2$, et figurerait ainsi une combinaison de chlorure cuivrique et du cuivre nitré de Sabatier et Senderens.

Ce chlorure de cuivre nitré se conserve indéfiniment à froid en tube scellé. Chauffé, il dégage du peroxyde d'azote. L'eau le détruit avec dégagement d'*oxyde azotique* et régénération du chlorure cuivreux. Il réagit aisément soit à froid soit à température peu élevée, sur un grand nombre de composés organiques.

Une formation analogue est fournie par le bromure cuivreux. Avec l'iodure cuivreux, le phénomène est plus complexe et sera ultérieurement défini. Les halogénures argentique et mercureux ne donnent lieu à aucune fixation de peroxyde d'azote.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 27. — Quelques réflexions sur le mémoire de M. Louis Dubreuil ; par M. F. WALD.

(17.3.1921).

La manière extrêmement élégante dont M. Dubreuil a développé son problème (1) me donne l'occasion de formuler les résultats de quelques-uns de mes anciens travaux d'une manière nouvelle et très courte et d'ajouter quelques considérations nouvelles. Je me permets d'observer que la règle de M. Dubreuil concernant le nombre des constituants indépendants, bien que tout à fait exacte, n'est cependant pas nouvelle. Je l'ai déjà énoncée (2) dans sa forme inverse, il est vrai, en 1897.

Pour que dans une seule équation chimique il y ait des constituants dépendants, le nombre k de constituants doit être égal ou supérieur au nombre des corps n. Prenons comme exemple l'équation chimique :

$$HNa^2PO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 + 2NaNO^3 + HNO^3$$

(1) M. Dubreuil. Calcul du nombre des constituants indépendants d'un système de corps (*Bull. Soc. chim.*, 1920, (4), t. **27**, p. 809).

(2) F. Wald. Die Chemischen Proportionen (*Zeit. f. phys. Ch.*, 1897, t. **22**, p. 262).

telles réactions sans connaître les corps simples. Nos ancêtres se trouvaient dans cette situation avant Boyle et Lavoisier.

Malgré le lait qu'ils travaillaient avec des corps, dont la composition leur était tout à fait inconnue quant à la qualité et à la quantité des corps simples, les lois chimiques n'avaient pas moins leur valeur. *De quelle manière se manifestaient donc ces lois?*

Pour étudier cette question nous changerons un peu nos suppositions. Nous renverrons les n corps simples au système S^o, tout à fait inconnu encore. Dès lors les corps C_1, C_2... C_n du système S sont de nouveau, comme dans le cas de M. Dubreuil, tout à fait homogènes, mais composés au point de vue chimique. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils sont incapables de se transformer mutuellement.

Pour qu'une réaction soit possible, il faut qu'il y participe au moins un corps du système S'.

Parmi les équations décrivant les réactions possibles des systèmes S et S' il y en a dans lesquelles ne prend naissance qu'un *seul* corps du système S'. Nous les appellerons « équations fondamentales ».

Nous les exprimerons à l'aide des équations (I), données par nous, où cependant, du côté droit, les grandeurs b ne sont pas toujours positives.

Elles sont positives quand les corps correspondant aux grandeurs b sont originaux, négatives quand ce sont des produits qui se forment en même temps que le corps figurant du côté gauche de l'équation (1). De ces réactions fondamentales nous pouvons déduire d'autres réactions que nous appellerons « secondaires », et cela à l'aide des équations (1) de M. Dubreuil.

Si le nombre des matières S' est assez grand et leur variété suffisante, des réactions deviennent possibles, ici encore, auxquelles ne participe aucun corps du système S, de sorte que du côté gauche des équations (1) peuvent de nouveau figurer seuls des zéros :

$$m_1 = 0 \qquad m_2 = 0 \qquad \ldots\ldots \qquad m_n = 0$$

Considérons maintenant les masses m'_1 m'_2... m'_n comme étant inconnues ; si nous en déduisons une valeur positive, cette valeur exprime par exemple un corps original ; une valeur négative exprimera un produit de réaction.

(1) F. Wald. Étude critique (*Bulletin du Congrès International de Philosophie*, Paris, 1900, t. 3, p. 581).

Formons un tableau rectangulaire (n lignes, n' colonnes).

$$\text{(II)} \qquad \left\| \begin{matrix} b_1^1 & b_1^2 & \ldots\ldots & b_1^n & \ldots\ldots & b_1^{n'} \\ b_2^1 & b_2^2 & \ldots\ldots & b_2^n & \ldots\ldots & b_2^{n'} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ b_n^1 & b_n^2 & \ldots\ldots & b_n^n & \ldots\ldots & b_n^{n'} \end{matrix} \right\|$$

Ce tableau pourrait nous faire croire que chaque déterminant du degré n sera un déterminant principal, c'est-à-dire déterminant non nul. Mais dans ce cas chaque réaction exigerait un nombre total de $n+1$ corps originaux et formés. Une telle règle est cependant peu vraisemblable vu que même avant la découverte des corps simples il existait des réactions très simples.

Dans notre tableau il y a donc certainement des déterminants égaux à zéro. Mais alors les grandeurs :

$$b_1^1 \quad b_2^1 \quad \ldots\ldots \quad b_n^1 \quad \text{jusque} \quad b_1^{n'} \quad b_2^{n'} \quad \ldots\ldots \quad b_n^{n'}$$

dans les équations (I) ne peuvent pas être tout à fait indépendantes les unes des autres.

Elles ne le seraient pas même alors qu'on découvrirait le système S°, c'est-à-dire le système des corps simples et qu'on donnerait aux grandeurs b de nouveau le sens que nous leurs avons attribué au commencement. Même si les grandeurs b étaient tout à fait indépendantes les unes des autres, chaque réaction exigerait le nombre minimum $n+1$ des corps initiaux et formés.

Nous avons déjà dit que nous pouvons supposer les corps considérés dans les systèmes S et S' comme étant des divers échantillons des phases A, B, C... Par exemple la phase A a bien une composition variable, mais, en raison de ce qu'on a dit plus haut, elle ne peut pas avoir une composition quelconque. Elle doit être homogène, et si nous voulions changer sa composition d'une manière autre que celle qui correspond à son caractère, il se formerait à côté d'elle une autre phase, par exemple B, et on ne pourrait réaliser sous aucune condition que les variétés de ces deux phases se réunissent en une phase unique. Mais les lois qui sont valables ici sont tout à fait inconnues jusqu'à présent, quoique toute la chimie soit basée sur elles. La chimie opère dans la pensée avec des éléments et des combinaisons, mais ne travaille en réalité qu'avec des phases.

Le chimiste des temps anciens, qui ne connaissait pas encore nos éléments (et par conséquent ne pouvait pas connaître la com-

position d'autres corps) n'en observa pas moins que certaines phases ne changent point leur qualité (ou, selon notre langage actuel, leur composition) quoiqu'il changeât lui-même, et à dessein, la composition des diverses phases coexistantes. Sous certaines conditions la qualité d'une phase donnée peut donc être *invariante*, malgré le fait que les phases voisines changent leur qualité (1).

De telles phases attirent tout spécialement l'attention des chimistes. Nous les considérons comme étant plus pures que les autres, car elles fournissent des réactions plus simples, c'est-à-dire des réactions où le nombre total des corps originaux et produits est inférieur.

C'est ainsi que, par la *sélection* de telles phases invariantes ou de variétés extrêmes, se développa la chimie des corps purs, c'est-à-dire des limites de phases.

Mais plus tard vint s'y ajouter encore la chimie des phases de compositions variables (Gibbs, Rooseboom), laquelle cependant n'a pas suffisamment dévoilé les lois régissant la composition variable des phases A, B..., et n'indique pas non plus quels changements sont impossibles. Je ne sais pas s'il est possible de déduire de telles lois pour les phases A, B... à l'aide des considérations concernant la question, lequel des divers corps des systèmes S et S' appartient aux diverses phases A, B, C... Mais j'ai réussi à résoudre le problème par voie géométrique que j'ai indiquée dans mon dernier travail, publié en 1918; malheureusement ce mémoire n'est publié jusqu'ici que dans la langue tchèque (2), les circonstances de la guerre ne m'ayant pas permis de le publier dans une langue mondiale. J'arrive dans le dit mémoire à une théorie chimique nouvelle qui, dans son essence est analytique, contrairement à la théorie actuelle qui est purement synthétique. Je considère la marche de travail d'un chimiste qui commencerait par opérer avec des échantillons des phases A, B, C... d'une composition tout à fait inconnue et fortuite. Ma théorie démontre comment ce chimiste passe successivement aux corps toujours plus purs et comment il arrive enfin à en choisir ses éléments. En même temps je trouve les lois limitant la variabilité de composition de chaque phase particulière.

Prague, le 8 mars 1921.

(1) F. WALD. Elementare chemische Betrachtungen (*Zeit. f. phys. Ch.*, 1897, t. **24**, p. 648). — Was ist ein chemisches Individuum (*Zeit. f. phys. Ch.*, 1899, t. **28**, p. 13).

(2) F. WALD, *Chemie ČSI Česká Akademie*, Praha 1918.

N° 28. — Sur quelques mélanges à point d'ébullition minimum ; par M. FAILLEBIN.

(19.3.1921.)

J'ai eu l'occasion de retrouver le mélange à point d'ébullition minimum d'acétate d'éthyle et d'eau, décrit par Wade (*Journ. chem. Soc.*, t. **87**, p. 1656, 1905) et étudié par Merriman (*Chem. Soc.*, t. **103**, p. 1790 ; 1913). Wade reprenant un travail de Markownikow relatif à une préparation rapide et continue des éthers, distille un mélange d'acide acétique, d'alcool et d'un peu d'eau, à laquelle il ajoute des ions $H(SO^4H^2)$.

Il passe un mélange d'éther acétique contenant en petites quantités de l'eau et de l'alcool. Ce mélange ternaire bout à 70°,3 (760) ; l'auteur décrit ensuite un mélange binaire p. e. m. d'eau et d'acétate d'éthyle contenant environ 8,6 0/0 d'eau, bouillant à 70°,4 (760) ; il annonce enfin que d'autres éthers peuvent se préparer par le procédé ci-dessus, et se réserve d'en déterminer les constantes.

Les éthers sels et l'eau.

Il était naturel de penser que les acétates homologues donneraient aussi avec l'eau des mélanges binaires p.e.m.

Je l'ai vérifié pour les acétates de *n*-propyle, de *n*-butyle et d'isobutyle ; ces mélanges ne sont pas homogènes et ne contiennent pas d'alcool. Si, en effet, on enlève la couche aqueuse, et qu'on sèche le reste sur SO^4Cu anhydre à basse température, le liquide débarrassé de l'eau passe entièrement au point d'ébullition de l'acétate. Or s'il y avait de l'alcool, on observerait la distillation du mélange p. e. m. acétate et alcool correspondant (v. plus loin).

Pour déterminer la composition du mélange, je me suis servi de la densité dont j'ai admis la variation linéaire en fonction de la proportion des constituants. Les éthers ci-dessus ont été purifiés par P^2O^5 suivant la méthode de Young (*Chem. Soc.*, t. **63**, p. 1191, 1893).

L'existence de mélange p. e. m. eau éther-sel, ne se limite pas à ces quelques exemples, l'acétate de benzyle se comporte de même.

Ces faits m'ont amené à constater que les éthers les plus variés donnent avec l'eau des mélanges binaires à point d'ébullition minimum.

Je ne me suis attaché à déterminer ni les proportions, ni très

exactement le point d'ébullition de ces mélanges, me bornant à constater que, autour de la pression normale, il existe un mélange d'eau et de benzoate d'éthyle bouillant à 98°,5; de *n*-butyrate, de *n*-butyle à 97°, de phénylacétate d'éthyle à 99°,4; d'oxalate diéthylique à 97°,5.

La fixité des points d'ébullition est moins bonne avec les éthers très solubles dans l'eau. Dans le cas de l'acétate de méthyle il passe un mélange homogène, vers 53-54°, qui se trouble quand on le refroidit énergiquement; avec le formiate d'éthyle : 53-53°,5 le liquide se trouble dans CH^3Cl.

Avec les éthers des acides minéraux une complication surgit : aussitôt la saponification commencée, elle est accélérée par les ions H produits, en sorte que l'on n'observe un point fixe qu'au début de la distillation; CH^3I : 37°, bromure d'isobutyle : 74°,5. Le phénomène est cependant net.

Les alcools et les acétates.

On connait les mélanges p. e. m. alcool méthylique, acétate de méthyle ; alcool éthylique, acétate d'éthyle. Il existe un mélange p. e. m. alcool *n*-propylique, acétate de *n*-propyle, etc.

On peut se demander si cela n'a lieu que pour les mélanges d'alcools et de leurs acétates. Il n'en est pas ainsi, sans toutefois que l'on puisse donner des règles précises. Ainsi un mélange d'acétate de méthyle et d'alcool éthylique commence à distiller à 57° PE de l'acétate ; il n'y a donc pas de mélange p. e. m. Au contraire, l'alcool méthylique et l'acétate d'éthyle donnent un mélange p. e. m. 62°,2 (769 mm). De même l'alcool *n*-butylique et l'acétate d'isobutyle : 113° (763 mm.).

Conclusion.

D'après la variété des mélanges étudiés, je crois pouvoir conclure à l'existence de mélanges p. e. m. de tous les éthers sels avec l'eau.

Quelques déterminations.

Mélanges p. e. m. : eau, acétate de propyle Eb. = 83° (781) 15,4 0/0 d'eau; eau, acétate de *n*-butyle Eb. = 90,5 (765) 27,0 0/0 d'eau. Eau, acétate de benzyle Eb. = 99°,2, 87,0 0/0 d'eau.

Alcool propylique *n*, acétate de propyle *n*; Eb. = 94°,8 (769), 19,8 0/0 d'acétate.

Acétate de butyle *n* $d_0^0 = 0,903$; acétate de benzyle $d_0^0 = 1,074$.

N° 29. — Sur l'action de l'épichlorhydrine sur le phosphate monoacide de sodium en solution aqueuse et sur la stabilité d'un diéther monoglycéromonophosphorique ; par **M. Octave BAILLY.**

(11.3.1911).

Cavalier a montré (1) en 1898, que l'acide orthophosphorique cristallisé se dissout dans l'épichlorhydrine avec formation « d'un acide chloroglycérophosphorique $PO(OH)^2(O.C^3H^5\ OH.Cl)$ assez stable en solution aqueuse et froide, mais se décomposant facilement par concentration de la solution de son sel neutre de baryum, en perdant son chlore à l'état de chlorure de baryum et se transformant, *sans doute*, en acide glycérophosphorique. »

Il ressort de cette citation même que Cavalier ne paraît pas avoir approfondi le problème de la décomposition en milieu aqueux de l'éther mixte qu'il a eu entre les mains. D'autre part, l'analyse qu'il a donnée du sel de baryum de cet éther ne cadre qu'*approximativement* avec la formule théorique $PO(O.Ba.O)(O.C^3H^5\ OH.Cl)$.

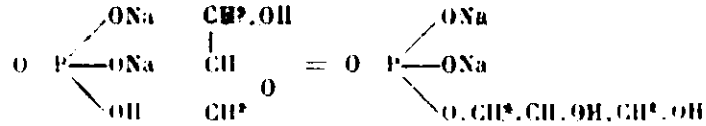
Ce sont ces deux raisons qui m'ont conduit à entreprendre l'étude de l'action de l'épichlorhydrine sur le phosphate monoacide de sodium en solution aqueuse dans l'espoir qu'elle me conduirait (par analogie avec ce que l'on sait de l'action du glycide sur le même sel dans les mêmes conditions) (2) à l'obtention de l'éther monochlorhydrique de l'acide glycérophosphorique déjà obtenu à l'état impur par Cavalier et qu'en possession d'une notable quantité de cette chlorhydrine il me serait possible de reprendre l'étude du problème de sa décomposition en milieu aqueux.

A une solution de $71^{gr},60$ (1/5 de mol. gr.) de $PO^4Na^2H,12H^2O$ dans 450 cc. d'eau j'ai ajouté : épichlorhydrine $18^{gr},50$ (1/5 de mol. gr.) et complété avec quantité suffisante d'eau distillée le volume à 500 cc. (sol. N/2,5).

J'ai obtenu de la sorte une liqueur homogène que j'ai abandonnée à elle-même à la température du laboratoire (18 à 21°).

(1) J. CAVALIER, *Ann. de chim. et de phys.* (VII), t. 18, p. 481, et *Thèse pour le doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1898.

(2) Octave BAILLY, *Ann. de chim.* (IX), t. 6, p. 138, 1916. Cette action engendre l'α-glycérophosphate de sodium avec un excellent rendement :



Au bout de 24 heures, j'ai procédé de la façon suivante à l'analyse de cette liqueur :

1° J'ai constaté que 5 cc. de liquide fournissaient, par addition d'un excès de mixture ammoniaco-magnésienne, et après calcination de PO^4NH^4Mg obtenu, un poids $p = 0^{gr},1443$ de $P^2O^7Mg^2$ (calculé $0^{gr},2220$);

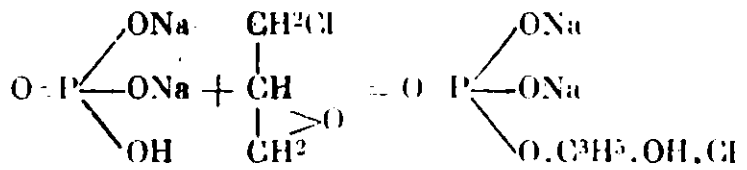
2° J'ai trouvé que pour passer de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine, il fallait additionner 10 cc. de liqueur de $N = 3^{cc},80$ de solution normale d'acide sulfurique (calculé 4 cc.);

3° J'ai en outre constaté que la liqueur contenait un peu de chlorure de sodium. Pour précipiter totalement, à l'état de chlorure d'argent, le chlore de ce sel contenu dans 5 cc. de liqueur (méthode de Charpentier-Volhard), il a fallu $n = 1$ cc. de solution N/10 de nitrate d'argent.

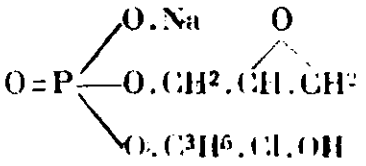
J'ai procédé à la même analyse après 2 jours, puis 5, puis 12 et enfin 22 jours. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Temps en jours.	p.	n.	N.
1	0,1443	1,00	3,80
2	0,1250	1,75	3,65
5	0,0975	3,75	3,20
12	0,0790	5,50	2,90
22	0,0745	6,00	2,80

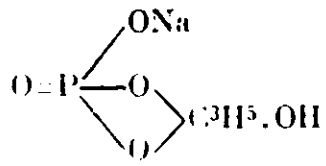
Il ressort de l'examen de ce tableau que la réaction attendue :



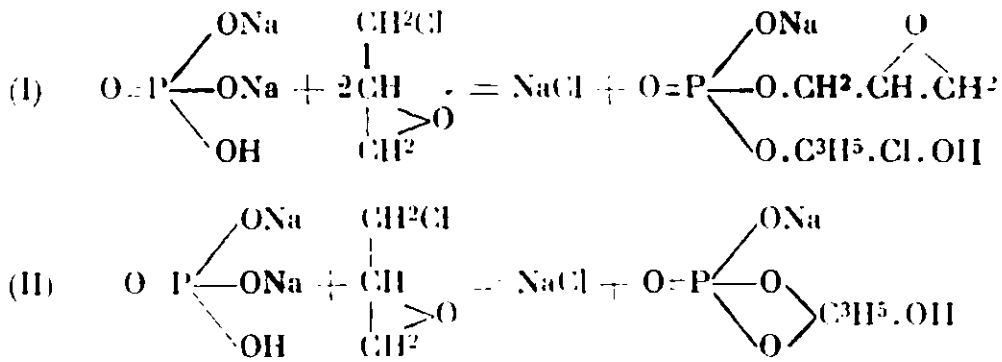
n'est pas seule entrée en jeu et que l'épichlorhydrine a réagi sur le phosphate bisodique, non seulement par sa fonction oxyde d'éthylène, mais aussi par sa fonction éther chlorhydrique. Cette dernière a porté son action sur un atome de sodium avec formation de chlorure de sodium et soudure des deux restes de molécules (d'où la diminution de l'acidité phosphorique décelable à la phtaléine) engendrant ainsi un diéther au sujet de la constitution duquel deux hypothèses peuvent être faites : il s'agirait soit d'un éther mixte :



soit d'un diéther monoglycéromonophosphorique :



formés dans l'une des deux réactions suivantes :



Les résultats analytiques ci-dessus rapportés à une molécule gramme d'épichlorhydrine ou de phosphate bisodique mise en œuvre peuvent, dès lors, être explicités dans le tableau suivant :

Temps en jours.	Chlorhydrine de Cavalier + diéther formés d'après *p*.	Diéther formé d'après *n* ou N.	Chlorhydrine de Cavalier par différence.
	mol.-gr.	mol.-gr.	mol.-gr.
1.....	0,3500	0,0500	0,3500
2.....	0,4409	0,0875	0,3534
5.....	0,5608	0,1875	0,3733
12.....	0,6441	0,2750	0,3691
22.....	0,6644	0,3125	0,3519

Ces résultats, il convient de le souligner, ne permettent pas de trancher en faveur de l'une des deux hypothèses ci-dessus. En effet, les quantités de chlorhydrine de Cavalier et de diéther formées cadrent dans l'hypothèse de l'une aussi bien que de l'autre des deux alternatives ci-dessus, avec la quantité d'épichlorhydrine mise en œuvre : si l'on admet qu'il y a eu formation de diéther mixte, il suffit d'admettre corrélativement que $35,19 + 2 \times 31,25 = 97,69$ 0/0 de l'épichlorhydrine mise en œuvre a réagi selon I ; au contraire, si l'on admet qu'il y a eu formation de diéther monoglycéromonophosphorique, il suffit de même d'admettre que $35,19 + 31,25 = 66,44$ 0/0 seulement de l'épichlorhydrine utilisée est entrée en réaction selon II.

J'ai pensé qu'une nouvelle analyse de la liqueur pratiquée après

une ébullition prolongée me permettrait peut-être de fixer la question. Il en fut bien ainsi. Ayant soumis cette liqueur à une ébullition de 2 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, puis l'ayant examiné d'après la technique ci-dessus, je suis arrivé aux résultats suivants :

p.....	$0^{gr},0615$
n.....	$17^{cc},60$
N.....	$1^{cc},50$

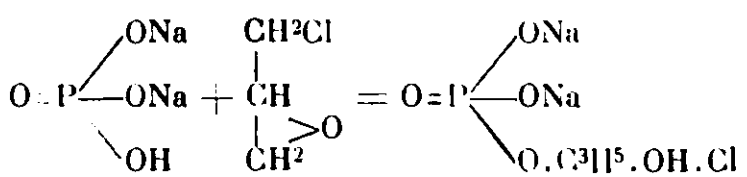
qu'on peut expliciter comme suit :

	mol.-gr.
Chlorhydrine de Cavalier + diéther formés d'après *p*.....	0,7225
Diéther formé d'après N.....	0,6250
Chlorhydrine de Cavalier par différence.....	0,0975
NaCl éliminé total d'après *n*.....	0,8800
Par suite NaCl provenant de l'hydrolyse d'une partie de l'épichlorhydrine sous l'influence de l'ébullition (1).....	0,2550

Ces résultats exigent pour une molécule gramme de phosphate monoacide de sodium utilisée la mise en œuvre de $0,6250+0,0975+0,2550=0^{molgr},9775$ d'épichlorhydrine dans l'hypothèse de la formation de diéther glycérophosphorique, or, c'est bien sensiblement la quantité mise en réaction, alors qu'ils exigeraient l'utilisation de $2\times0,6250+0,0975+0,2550=1^{molgr},6025$ d'épichlorhydrine dans l'hypothèse de la formation d'un diéther mixte qu'il convient, par suite, de rejeter définitivement.

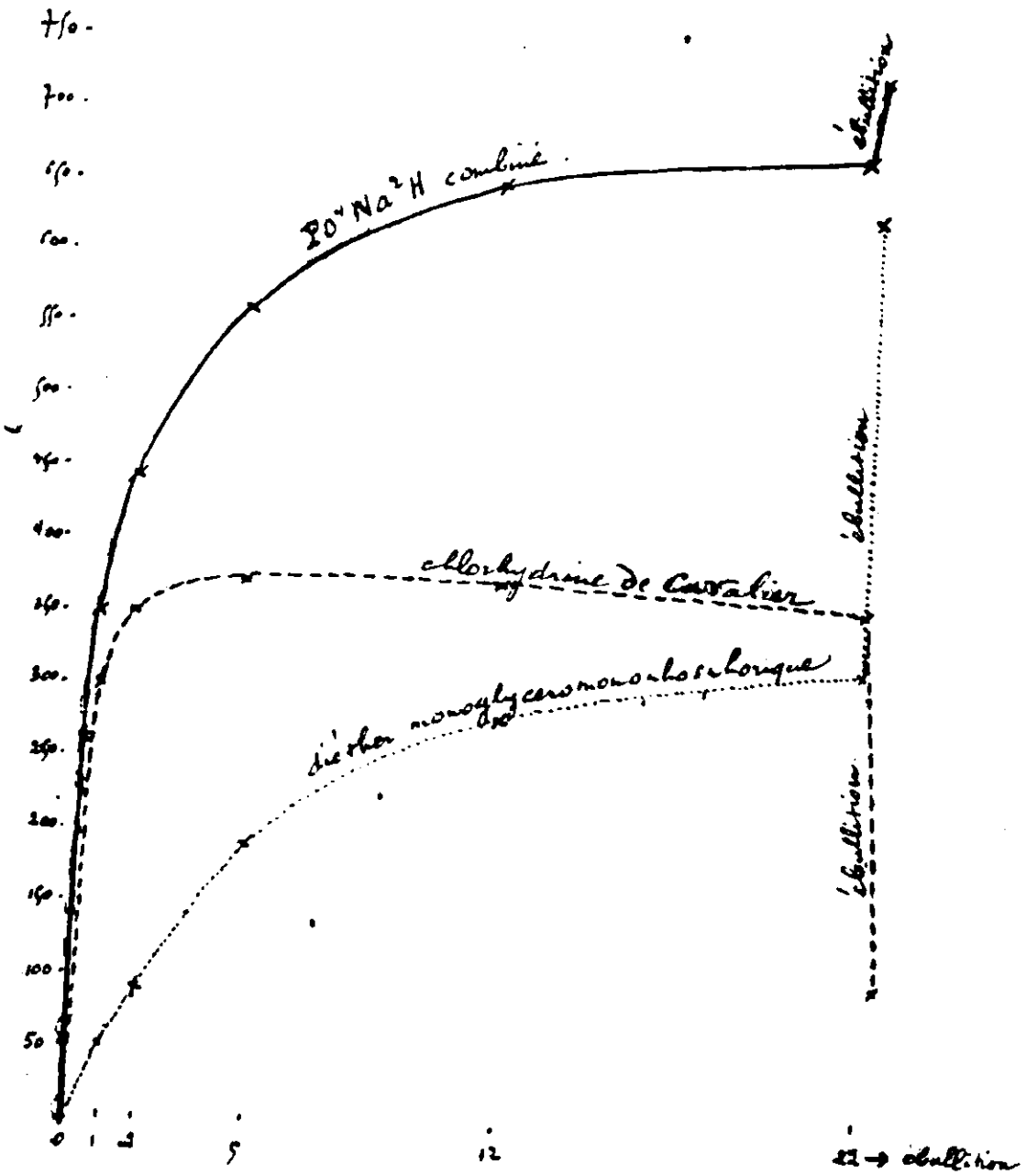
Mais il y a plus et le fait saute particulièrement aux yeux si l'on examine la courbe ci-dessous, traduction graphique des faits expérimentaux ci-dessus, construite en portant en abscisses les temps comptés en jours et en ordonnées les quantités de PO^4Na^2H combiné, de chlorhydrine et de diéther formés, exprimées en millimolécules grammes. La réaction qui donne naissance au diéther a lieu en réalité en deux temps bien distincts :

1er temps : formation de chlorhydrine :

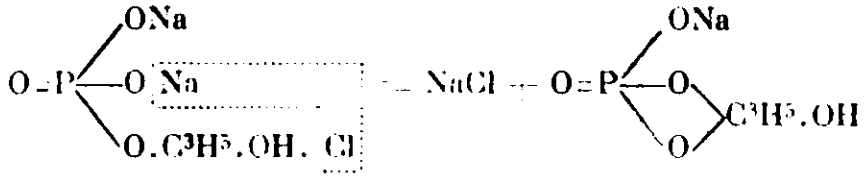


(1) Peut-être une petite partie de ce NaCl provient-il aussi d'une faible hydrolyse de la chlorhydrine de Cavalier en acide glycérophosphorique. Mais

2e *temps* : décomposition progressive de cette chlorhydrine



avec élimination de chlorure de sodium et formation de diéther monoglycéromonophosphorique :



la cause d'erreur ainsi introduite ne saurait être qu'infime et ne saurait nuire ni au raisonnement qui va suivre, ni aux conclusions de ce travail, ainsi qu'il est facile de s'en rendre compte.

susceptible de répondre à l'un des schémas développés ci-dessous :

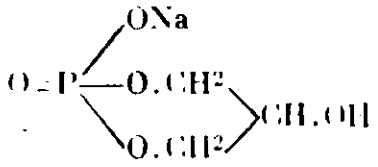


Schéma A.

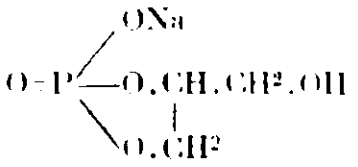
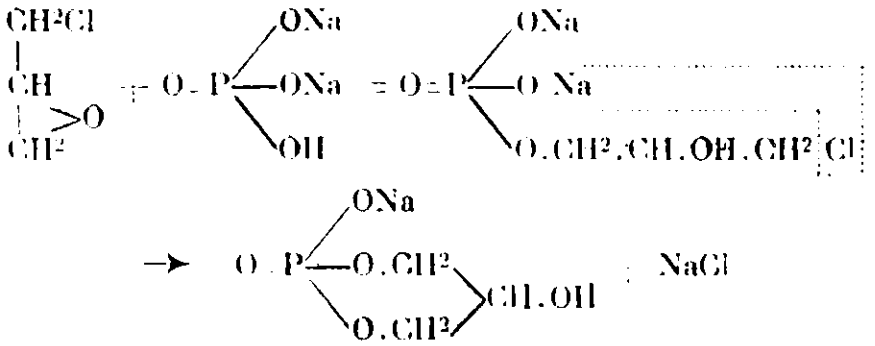


Schéma B.

selon la façon dont s'est effectuée au premier temps l'ouverture de la fonction oxyde d'éthylène.

J'opte pour le schéma A, c'est-à-dire pour la formation de diéther α.γ-monoglycéromonophosphorique, par analogie avec la réaction du glycide sur le phosphate bisodique qui conduit à l'obtention exclusive d'acide α-glycérophosphorique (O. Bailly, *loc. cit.*, p. 133). De sorte qu'en fin de compte on peut détailler comme suit l'action de l'épichlorhydrine sur le phosphate monoacide de sodium :



En résumé : 1° S'il m'a été impossible d'isoler la chlorhydrine de Cavalier en voie de continuelle transformation en diéther monoglycéromonophosphorique, j'ai pu, par contre, élucider le mécanisme de la décomposition de cette chlorhydrine en milieu aqueux. Contrairement à ce que pensait Cavalier, il s'agit d'une réaction intramoléculaire suivie de fermeture de la chaine latérale carbonée et non d'une hydrolyse de la fonction éther chlorhydrique avec production d'acide glycérophosphorique ;

2° Il existe au moins un diéther glycéromonophosphorique stable à l'état de sel de sodium en milieu aqueux neutre (puisqu'il prend naissance *à l'ébullition* dans un tel milieu et de telles conditions). *Ce fait est digne d'être souligné.* Il est contraire à ce que l'on sait jusqu'à ce jour des diéthers glycéromonophosphoriques, substances non encore isolées, mais réputées instables en milieu

(1) Il existe une deuxième catégorie de diéthers glycérophosphoriques, les diéthers glycérodiphosphoriques dont la stabilité est bien connue (O. Bailly, *loc. cit.*, p. 120.)

aqueux, *même à l'état de sels et à la température des laboratoires*. Il met, en outre, en évidence, pour la première fois, la possibilité de tenter logiquement la préparation de l'un au moins des cinq diéthers glycéromonophosphoriques prévus par la théorie (en faisant abstraction des isomères stéréochimiques) alors qu'une telle entreprise eût paru, jusqu'à maintenant, vouée à un insuccès certain.

C'est vers ce but que je compte orienter mes prochains efforts.

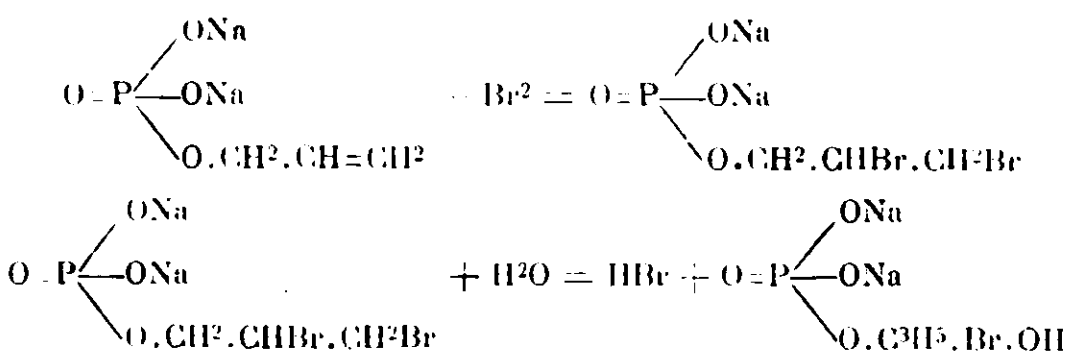
N° 30. — Action du brome sur les allylphosphates en solution aqueuse : passage de l'acide monoallylphosphorique au diéther αγ monoglycéromonophosphorique (note complémentaire); par **M. Octave BAILLY.**

(11.3.1921)

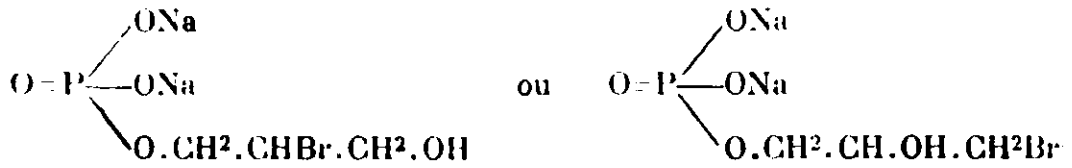
L'étude précédente résoud le problème de l'action du brome sur les allylphosphates en solution aqueuse posé par J. Cavalier (*Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Paris 1898), dont je me suis moi-même occupé (*Ann. de chimie* (9), t. 6, 1916, p. 139), mais jusqu'ici resté en grande partie insoluble.

Voici en quoi consiste ce problème : Quant à une solution aqueuse d'un allylphosphate on ajoute goutte à goutte du brome. on constate qu'il y a décoloration et élévation de température et que la décoloration cesse quand on a employé une quantité équimoléculaire de brome. Si l'on analyse alors la liqueur, on s'aperçoit qu'elle renferme la moitié seulement de l'halogène qu'on lui a ajouté à l'état dissimulé, tandis que l'autre moitié s'y trouve à l'état d'acide bromhydrique.

Il résulte immédiatement de ces faits que les allylphosphates fixent instantanément et directement une molécule de brome et que la dibromhydrine de l'acide α-glycérophosphorique résultant de cette fixation se décompose au fur et à mesure de sa formation en acide bromhydrique et monobromhydrine de l'acide α-glycérophosphorique :



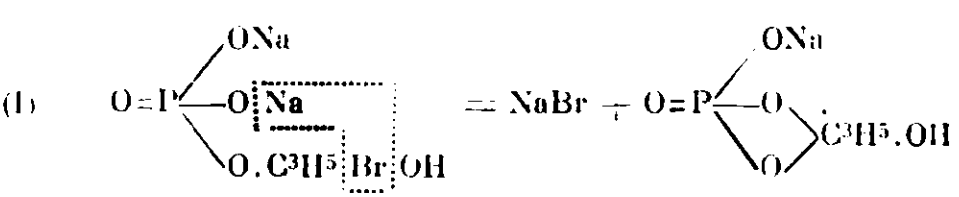
Jusqu'ici les choses vont de soi et il y a simplement lieu de se demander si là monobromhydrine de l'acide α-glycérophosphorique formée possède la constitution β ou γ :



Mais, si l'on vient à neutraliser HBr formé, puis à chauffer (même à l'autoclave à 120°) ou à évaporer la liqueur, on constate que le second atome de brome se sépare à son tour, sans qu'il en résulte une hydrolyse sensible du groupement éther-sel phosphorique. La pensée qui vient immédiatement à l'esprit est qu'il a dû se faire de l'acide α-glycérophosphorique. Or, si l'on rétablit l'exacte neutralité à la phtaléine, qu'on ajoute à la liqueur un léger excès de chlorure de calcium et qu'on l'additionne d'alcool, on constate qu'il ne se fait aucun précipité, alors que, si la monobromhydrine résultant du premier stade de la réaction avait été hydrolysée en acide α-glycérophosphorique, il devrait se former un abondant précipité d'α-glycérophosphate de calcium.

Ayant constaté la non formation d'acide glycérophosphorique en 1916, je me demandai, dès cette époque, quelle pouvait bien être le mécanisme de cette réaction. Je ne pus alors résoudre cette question : l'idée qu'il avait pu se former un diéther glycérophosphorique m'était bien venue à l'esprit, mais l'extrême instabilité de ces diéthers était alors proclamée par tous les auteurs et, imprégné de cette opinion alors classique, *je ne m'arrêtai pas même un instant à l'invraisemblable hypothèse de la formation, à l'autoclave à 120°, de l'un de ces corps réputés instables à la température des laboratoires.*

Or, tel cependant apparait bien aujourd'hui à la lumière des faits exposés dans le précédent mémoire, le mécanisme de l'hydrolyse de la bromhydrine résultant du premier stade de l'action du brome sur les allylphosphates. Comment ne pas admettre, en effet, que les choses se passent identiquement dans le cas de cette bromhydrine et dans celui de la chlorhydrine étudié expérimentalement ci-dessus :

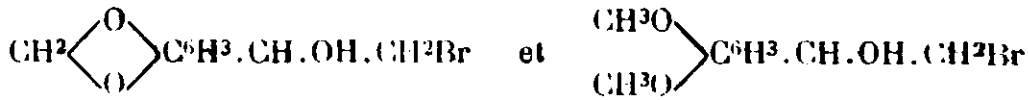


L'expérience suivante prouve d'ailleurs qu'il en est bien ainsi : Si l'on additionne une solution d'allylphosphate de sodium d'une proportion équimoléculaire de brome, puis d'une égale proportion de soude afin de neutraliser HBr formé et si l'on chauffe la solution obtenue en ayant soin d'y doser de temps en temps d'une part, le brome à l'état de bromure de sodium et d'autre part, l'acidité phosphorique décelable à la phtaléine, on constate une augmentation graduelle du brome libéré en concordance d'autant plus parfaite avec une diminution parallèle de l'acidité phosphorique décelable à la phtaléine que la température à laquelle on soumet la liqueur est moins élevée, tandis que la réaction reste sensiblement neutre à ce dernier indicateur (1).

Or, ces faits ne peuvent s'expliquer qu'en admettant que les choses se passent selon la réaction (I) ci-dessus, dont ils sont les témoins certains.

Quant au diéther glycérophosphorique résultant de cette réaction il peut être soit le diéther $\alpha\beta$ soit le diéther $\alpha\gamma$-monoglycéromonophosphorique correspondant respectivement aux deux bromhydrines β et γ ci-dessus.

J'opte pour la formation de bromhydrine γ et par suite pour celle de diéther $\alpha\gamma$ pour les raisons suivantes : Il y a, dans la formation de la monobromhydrine résultant de l'action à froid du brome sur la solution aqueuse des allylphosphates, un fait analogue à ceux signalés par divers auteurs relativement à l'action de l'eau sur les dérivés bibromés de certains composés styroléniques que cette action transforme en bromhydrines du type primaire. C'est ainsi, pour prendre un exemple qui me fera mieux comprendre, que Barket et Iowet (*Chem. Soc.*, t. 87, 1905, p. 967) ont montré que les 3.4-méthylènedioxyphényl-1-α.β-dibromoéthane et 3.4-diméthoxyphényl-1-α.β-dibromoéthane sont respectivement transformés, au contact de l'eau, en bromhydrines de formules :

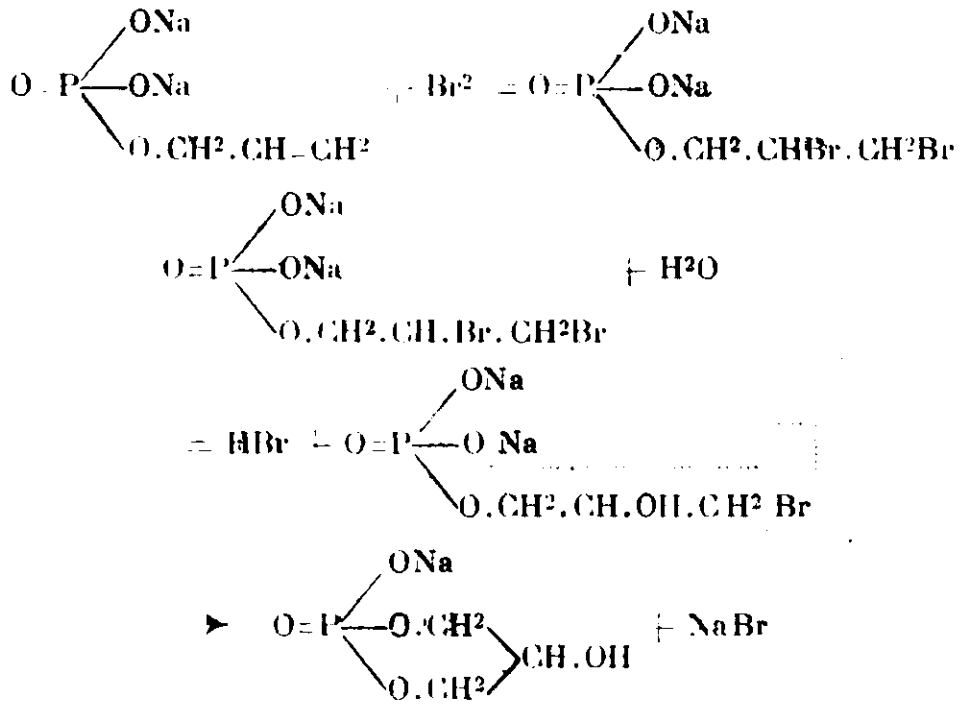


(1) Une hydrolyse de la monobromhydrine de l'acide α-glycérophosphorique en acide α-glycérophosphorique :

$$PO(ONa)^2(O.C^3H^5.Br.OH) + H^2O = HBr + PO(ONa)^2(O.CH^2.CH.OH.CH^2.OH)$$

impliquerait au contraire, d'une part, la constance de l'acidité phosphorique décelable à la phtaléine, d'autre part, l'acidification progressive de la liqueur à ce dernier indicateur parallèlement à la mise en liberté du brome.

C'est par analogie avec ces faits, et aussi en raison de la facilité bien connue avec laquelle s'hydrolysent les bromures secondaires que j'opte pour la formation de γ-bromhydrine et par suite pour celle de diéther α γ-monoglycéromonophosphorique (1), de sorte qu'en fin de compte on peut détailler comme suit l'action du brome sur les allylphosphates en solution aqueuse :



N° 31. — Remarques sur l'action catalytique des sels de quelques métaux dans les réactions des composés organiques; par **Antoine KORCZYNSKI.**

(3.3.1921)

Quant on remarque les propriétés catalytiques d'un élément on les cherche le plus souvent parmi les éléments de la même colonne du système périodique, en supposant que cette ressemblance se manifeste ici le plus facilement.

(1) Ce sont ces 2 mêmes raisons qui, tout récemment, ont conduit A. Haller et Mme Ramart-Lucas à attribuer la constitution :

$$C^6H^5.CO.C(R_1.R_2).CH^2.CH\ OH.CH^2Br$$

aux bromhydrines résultant de la simple action de l'humidité atmosphérique sur les dérivés bibromés des allyldialcoylacétophénones de formule générale :

$$C^6H^5.CO.C(R_1.R_2)CH^2.CH=CH^2$$

Voir *C. R.* t. 171, 1920, p. 146).

Cette manière de procéder a été adoptée, par exemple, par Hantzsch (1) quand il a voulu essayer si les autres métaux sont aptes à donner avec leurs sels la réaction de Sandmeyer, que donnent les sels de cuivre. Il a examiné sous ce rapport les protochlorures d'or et de mercure, métaux qui se trouvent dans la même colonne ou dans la colonne voisine du système périodique des éléments.

Willgerodt (2) qui s'est occupé des moyens catalytiques dans la réaction d'halogénation des hydrocarbures aromatiques, les groupait selon leur position dans le système périodique. Il a constaté que si, dans une colonne, se trouve un élément ayant ces propriétés, parmi les autres éléments de la même colonne ayant un poids atomique plus élevé se trouvent aussi des propriétés analogues.

En un mot, dans la plupart des recherches, on se laisse trop diriger par la ressemblance qui se manifeste dans les autres propriétés des membres d'une colonne. Les recherches de Sabatier et Senderens font une exception qui devrait annoncer une déviation de cette route. Ils ont démontré que l'hydrogénation des composés organiques peut être réalisée non seulement en présence du nickel comme catalyseur, mais aussi en présence du cuivre du cobalt ou du fer, quoique avec un rendement moins bon; tous ces éléments ont un poids atomique très rapproché. Les travaux de Nencki (3) et ses collaborateurs ont démontré qu'on peut, dans la réaction de Friedel et Crafts, remplacer le chlorure d'aluminium par $FeCl^3$. Le poids atomique du fer est approximativement le double de celui de l'aluminium, observation qui n'a pas peut-être été encore remarquée.

Le but de ce travail serait de faire connaître la dépendance qui existe entre l'énergie de l'action catalytique et le poids atomique. Ce travail s'occupe de catalyseurs qui permettent de transformer le sulfocyanate du diazobenzène en sulfocyanate de phényle et complète le nombre des catalyseurs pour l'halogénation des hydrocarbures aromatiques. Dans quelque temps je rendrai compte de mes expériences qui montrent que, dans la réaction entre les hydrocarbures aromatiques et CO et HCl en présence de $AlCl^3$ et CuCl comme catalyseurs, on peut remplacer ce dernier corps par d'autres chlorures.

(1) *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 1734.
(2) *Journ. f. prakt. Chemie*, (2), t. **35**, p. 392.
(3) *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1766; 1899, t. **32**, p. 2414 et p. 2419.

Nouveaux moyens pour la décomposition des corps diazotés.

Dans ma première note (1) j'ai montré, avec mes collaborateurs, que la décomposition des corps diazotés, connue sous le nom de réaction de Sandmeyer, se produit non seulement sous l'action des sels de cuivre, mais aussi des sels de métaux qui ont un poids atomique très rapproché de celui du cuivre. Tous ces moyens catalytiques montrent une grande ressemblance générale mais aussi des différences individuelles.

On a montré que l'action catalytique est, dans une certaine mesure, fonction du poids atomique, fonction qui précédemment n'était pas constatée. Elle se manifeste dans le fait que l'uranium donne les mêmes composés, dans la réaction de Sandmeyer, quoique avec un rendement moins bon, que le cobalt ou le nickel. Le poids atomique de cet élément est en chiffres ronds le quadruple de celui du cobalt ou du nickel.

J'ai commencé des études plus approfondies sur la *p*-nitraniline. Ce corps qui donne le sulfocyanate de *p* nitrophényle, corps cristallin, bien connu, qu'on peut facilement purifier, est approprié à des études approximativement quantitatives, basées sur la détermination du rendement de la réaction. L'*o*-nitraniline serait aussi convenable pour ces études, la *m*-nitraniline au contraire donne le sulfocyanate de *m*-nitrophényle en rendement insuffisant (2).

Dans tous ces cas on remarque la formation de combinaisons moléculaires du composé diazoté avec le catalyseur. Ces combinaisons possèdent une couleur caractéristique, qui ressemble à la couleur des xanthogénates obtenus par Delépine et Compin (3).

On a constaté que la *m*-nitraniline donne de combinaisons qui sont très stables en comparaison avec celles des ortho- et para-nitranilines. Ce fait, et la différence dans les rendements en sulfocyanates de nitrophényle, produit par ces composés, donnent une illustration du mécanisme de l'action catalytique en général.

On a effectué ces études de la manière suivante : le chlorure du *p*-nitrodiazobenzène fut versé dans une solution contenant les quantités calculées de sulfocyanure de potassium et du sel du métal qu'on voulait expérimenter comme catalyseur.

On a essayé ainsi l'action des sulfocyanures des métaux sui-

(1) *C. R.*, 1920, t. **171**, p. 182.
(2) *Annalen d. Chemie*, t. **351**, p. 390; *D. ch. G.*, t. **48**, p. 1150.
(3) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1920, t. **27**, p. 469.

vants : chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, zinc, molybdène, étain, tungstène et uranium et, pour comparaison, on a étudié cette même décomposition sans catalyseur c'est-à-dire seulement en présence du sulfocyanure du potassium. Ces expériences permettent de rechercher la propriété des cations non seulement qualitativement, mais aussi à peu près quantitativement par la détermination du rendement en sulfocyanure de nitrophényle, produit par cette réaction.

Partie expérimentale.

On a pris pour chaque expérience 3 gr. de *p*-nitrauiline pulvérisée qu'on a traitée avec 3 molécules d'acide chlorhydrique et diazotée de la manière ordinaire avec une solution concentrée d'azotite de soude. Le produit de la réaction fut versé dans la solution aqueuse du chlorure d'un métal, pris en quantité correspondant à une molécule, et de sulfocyanure de potassium, pris en quantité suffisante pour former le sulfocyanure du *p*-nitrodiazobenzène et celui du métal ajouté sous forme de chlorure. On a laissé le liquide pendant 24 h. à la température ordinaire et après ce temps on l'a filtré.

Le produit est, dans la plupart des cas, cristallin. Il a été purifié par cristallisation dans l'alcool dilué, avec emploi du charbon animal. On a identifié le sulfocyanure de *p*-nitrophényle par détermination du point de fusion et par analyse.

Les résultats sont donnés ci-dessous, d'après le poids atomique du métal dont on s'est servi comme catalyseur sous forme de ses sels. Ces sels étaient : $MnCl^2$, $FeCl^3$, $CoCl^2$, $NiCl^2$, $ZnCl^2$, $MoCl^5$, $SnCl^4$, WCl^6, acétate d'uranyle.

Chrome. En prenant le protochlorure du chrome, on obtient après peu de temps une masse qui se réunit à la surface. Recueillie et cristallisée dans l'alcool après traitement par le charbon animal elle donne $0^{gr},18$ de sulfocyanure de *p*-nitrophényle.

Manganèse. Une masse brune semblable à celle qui est produite par le chrome a donné $0^{gr},3$ de sulfocyanure de *p*-nitrophényle.

Fer. En employant le fer sous la forme de sesquichlorure on a obtenu une quantité considérable d'un composé moléculaire de couleur brunâtre. Après 24 h., cette combinaison s'est décomposée et a donné facilement un produit d'une grande pureté. Rendement $2^{gr},4$.

Cobalt. Le produit primaire de couleur vert prend vite une couleur grisâtre. Rendement en sulfocyanure de *p*-nitrophényle $1^{gr},6$.

Nickel. Le produit primaire se forme plus lentement que sur l'action du cobalt; il est de couleur jaune. Rendement 0gr,9.

Cuivre. En appliquant la méthode originale de Gattermann, on a obtenu un rendement de 1gr,8.

Zinc. Le précipité brûnâtre a donné une quantité minime de sulfocyanure de *p*-nitrophényle : 0gr,1.

Molybdène. Le produit primaire est orange-brun. On n'a pas recueilli le sulfocyanure de *p*-nitrophényle.

Etain. Le produit est une masse résineuse de couleur orange. Elle se décompose après 24 h. pendant la cristallisation dans l'alcool bouillant. On n'a pas obtenu le sulfocyanure de *p*-nitrophényle.

Tungstène. Le produit brun a donné 0gr,6 de sulfocyanure de *p*-nitrophényle.

Uranium. Le produit qui se sépare se décompose après 24 h. pendant le traitement avec de l'alcool. Quand on a employé une autre manière de procéder, en versant l'amine diazotée dans la solution du sulfocyanure, chauffée jusqu'à 60°, on a obtenu, après cristallisation, 0gr,6 de sulfocyanure de *p*-nitrophényle.

En opérant sans catalyseur, on n'a pas obtenu le sulfocyanure aromatique.

Le résultat est alors en 0/0 :

	Rendement en sulfocyanure de *p*-nitrophényle. Pour 100.
Chrome	6.6
Manganèse	10.0
Fer	80.0
Cobalt	53.0
Nickel	30.0
Cuivre (méthode Gattermann)	60.0
Zinc	3.0
Molybdène	0
Étain	0
Tungstène	20.0
Uranium	20.0

La propriété de transformer le *p*-nitrodiazobenzène se manifeste surtout parmi les éléments du poids atomique 55,84 — 63,57. Cette aptitude diminue chez leurs voisins (Mn, Cr, Zn) et va jusqu'a 0.

Quoique ces 4 éléments montrent une gradation de la susdite propriété, propriété dont on a parlé dans la première note au

sujet du cobalt et du nickel, les différences sont petites en comparaison de celles qui se manifestent dans les autres éléments.

Bien remarquable est l'aptitude du tungstène. L'uranium n'agit qu'à température élevée; ce fait perd sa valeur comparative parce que les autres expériences ont été effectuées à la température ordinaire. On le donne ici seulement par rapport à la première note contenant sur ce point des résultats purement qualitatifs.

De même, le résultat obtenu avec le cuivre en poudre ne permet pas une stricte comparaison avec les résultats obtenus avec les solutions des sels.

Nous avons alors une sorte de « résonance » chimique, une répétition des propriétés catalytiques du Fe, Ni, Co, Cu, chez le tungstène. Le poids atomique du W est presque le triple de la moyenne des poids atomiques de ces éléments (ce qui est plus exact encore quand on prend la moyenne du poids atomique du cobalt et du cuivre) tandis que le poids atomique de l'uranium (que nous prendrons ici en comparaison) représente le quadruple.

Il est très naturel qu'on ne puisse pas exiger une stricte exactitude numérique; on doit se rappeler qu'il n'existe pas non plus une identité d'énergie catalytique entre ces métaux.

La bromuration du benzène en présence du tungstène ou de l'hexachlorure de tungstène.

Willgerodt (1) a employé WCl^5 comme catalyseur pour l'halogénation du benzène avec un résultat négatif. Page (2) et Slator (3) ont montré que les chlorures de molybdène peuvent être catalyseurs dans cette réaction.

Pour démontrer cette inactivité, des expériences ont été effectuées qui ont prouvé que cet élément joue le rôle de catalyseur employé sous forme libre ou sous forme de composé halogéné.

A 10 gr. benzène on a ajouté 2 gr. WCl^6 et 123 gr. du brome en calculant cette quantité pour le produit hexabromé. On a laissé ce mélange pendant 48 h. à la température ordinaire. Dès le commencement on a remarqué un vif dégagement de HBr. Après 48 h. on a chauffé le produit au bain-marie, d'abord très légèrement puis plus vivement jusqu'à ébullition du liquide. Quand le vif dégagement de HBr a été terminé, le produit de la réaction, qui était brun par excès de brome et mélangé de cristaux, a été

(1) *Journ. f. prakt. Chemie* (2), t. **35**, p. 392.
(2) *Annalen d. Chemie*, t. **225**, p. 196.
(3) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. **41**, p. 513.

distillé dans la vapeur d'eau. L'excès du brome et une petite quantité d'un liquide huileux qui ne se solidifie pas à la température ordinaire, distillent. On a interrompu la distillation quand le reste du produit exposé à une température de 5° s'est solidifié. Ce corps pesé a été traité par le charbon animal et cristallisé dans l'alcool. Le rendement en *p*-dibromobenzène fondant en 89° était 19 gr.

0gr,3072 a donné 0gr,3923 AgBr

Calculé pour $C^6H^4Br^2$: Br 0/0, 67.7. — Trouvé : Br 0/0, 67.9

On a effectué la même réaction en présence de 1 gr. de tungstène en poudre et on a obtenu le même produit. Un excès de brome n'est pas nécessaire dans les deux cas et la réaction donne le produit bibromé avec la quantité calculée de même qu'avec un grand excès de brome. Dans le dernier cas, $FeCl^3$ donne un produit hexabromé.

Les travaux de Willgerodt (1), V. Meyer (2), Page (3), Bruner (4), Slator (5), Ducelliez, Gay et Raynaud (6) ont montré que les éléments suivants peuvent servir comme catalyseurs pendant l'halogénation des carbures aromatiques : Au, Al, Ga, In, Tl, Zr, Sn, Sb, Bi, Te, I, Fe, Mn, Mo, U (Th), exactement dit ce sont les chlorures ou les bromures de ces métaux (Mn fait une exception).

On devrait compter encore P (7), de même que le tungstène conformément aux propriétés décrites plus haut.

Il est remarquable qu'en rangeant ces éléments d'après leur poids atomiques et en additionnant les poids atomiques des voisins par ex. Al + P, P + Mn, Mn + Fe, Fe + Ga jusqu'au Sb on obtient les nombres se rapprochant du poids atomique des autres. Il apparait aussi le chiffre 160 qui se rapproche peut-être du poids atomique de Er ou Tb. Pour le poids atomique du reste (Au, Tl) on obtient des nombres se rapprochant en additionnant les poids atomique de Ga et In ou Zr et In. On peut dans plusieurs cas, en additionnant le poids atomique des éléments, obtenir des nombres se rapprochant des poids atomique des autres. Ce qui est remar-

(1) *Loc. cit.*
(2) *Journ. f. prakt. Chem.*, (2), 1892, t. **46**, p. 171.
(3) *Loc. cit.*
(4) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. **45**, p. 513.
(5) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. **41**, p. 513.
(6) *Bull. Soc. chim.*, 1914 (4), t. **15**, p. 182.
(7) Erdmann, *Ann. der Chem.*, t. **272**, p. 159; Fischer, *Anleitung z. Darstellung org. Präparate.*

quable c'est que dans le cas mentionné plus haut, on peut par cette addition, épuiser presque tous les membres de la chaine.

Institut de chimie organique de l'Université de Poznan (Pologne).

N° 32. — Sur les dérivés halogénée du méthyléthylbenzène; par M. Alphonse MAILHE.

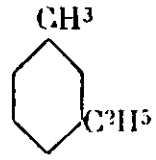
(25.3.1921)

On connaît actuellement deux méthyléthylbenzènes, le dérivé méta qui bout à 158-159°, et le dérivé para, distillant à 161-162°. Peu de travaux ont été effectués sur ces hydrocarbures.

J'ai préparé une quantité importante de méthyléthylbenzène pur, par catalyse de l'essence de térébenthine sur le cuivre divisé à 600°, afin d'obtenir quelques-uns de ses dérivés. Tout d'abord, j'ai déterminé sa constitution. A cet effet, 20 gr. d'hydrocarbure bouillant à 159°-160° ont été soumis à l'action oxydante de l'acide azotique ordinaire, dilué de deux fois sou volume d'eau. Après dix heures d'ébullition, il s'est déposé par refroidissement des cristaux blancs qui fondent au-dessus de 300°, puis se subliment. Cette propriété, caractéristique de l'acide métaphtalique, indique que les deux groupes aliphatiques se trouvent en position méta dans le noyau.

En second lieu, la nitration du méthyléthylbenzène effectuée sans précaution à l'aide du mélange sulfonitrique, fournit après traitement par l'eau un produit visqueux. L'addition d'éther en précipite une poudre blanche qui fond à 215°. C'est l'acide dinitrobenzène-dicarbonique-1.3, $C^6H^2(NO^2)^2(CO^2H)^2$.

Ces deux résultats montrent que le méthyléthylbenzène issu de la catalyse de l'essence de térébenthine est le dérivé *méta* :



J'ai préparé ensuite un certain nombre de ses dérivés halogénés :

1° *Monochlorométhyléthylbenzène* $C^6H^3Cl(CH^3)(C^2H^5)$. — Dans un ballon contenant 100 gr. de méthyléthylbenzène, additionné de 10 gr. d'iode, j'ai dirigé pendant 3/4 d'heure un courant de chlore. Afin d'éviter l'échauffement, le ballon a été maintenu constamment dans de l'eau froide. Le produit chloré traité par de

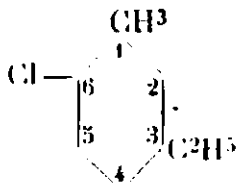
la soude diluée, a été ensuite lavé à l'eau et séché finalement sur du chlorure de calcium fondu.

La rectification permet d'isoler d'abord du méthyléthylbenzène non transformé, puis une portion bouillant de 190° à 200°. Au-dessus de cette température, le liquide commence à se décomposer légèrement.

La fraction 190-220°, soumise à plusieurs distillations fractionnées a fourni en définitive un liquide bouillant à 200-202°. C'est le *dérivé monochloré* du méthyléthylbenzène.

J'ai cherché dans quelle position le chlore s'était substitué. A cet effet, j'ai traité 30 gr. du chlorure obtenu par de l'acide azotique ordinaire dilué de deux fois son volume d'eau. Après avoir chauffé au bain de sable pendant dix heures, j'ai obtenu des cristaux blancs. Lavés à l'eau, séchés et recristallisés dans l'alcool bouillant, ils ont fourni des aiguilles brillantes, fondant à 207-208°. Ce point de fusion correspond à celui de l'acide chloro 6-métatoluique.

L'oxydation du métaméthyléthylbenzène chloré a conduit à cet acide par transformation de la branche éthylée en groupement carboxylé. Le chlore s'est donc placé dans la chloruration directe, en position 6 dans le noyau :



2° *Dichlorométhyléthylbenzène.* — La fraction du liquide chloré bouillant au-dessus de 220° qui se décompose légèrement par distillation à la pression ordinaire a été rectifiée sous pression réduite. Sous 60 mm., il est d'abord passé vers 180°, un liquide d'où il s'est immédiatement séparé un composé solide.

Bien essoré à la trompe et recristallisé dans l'alcool bouillant, il a fourni des aiguilles blanches, fondant à 126°.

Le dosage du chlore a donné :

	gr
Prise d'essai	0,50
AgCl trouvé	0,74
Cl trouvé	0,183
Cl calculé pour le dérivé dichloré	0,187

Ce composé cristallisé est donc le *dichlorométhyléthylbenzène* : $C^6H^2Cl^2(CH^3)(C^2H^5)$. Par analogie, le second atome de chlore a dû se placer en position 4 dans le noyau.

La portion liquide d'où ce composé a été isolé bout avec une légère décomposition à 245-250°.

3° *Trichlorométhyléthylbenzène.* — En poursuivant la chloruration des produits supérieurs distillant au-dessus de 250°, en présence d'une nouvelle quantité d'iode, on ne tarde pas à voir le liquide se prendre en une masse cristalline qui finit par obstruer le tube d'arrivée du chlore. Agitée avec de l'eau alcaline, puis lavée à plusieurs reprises à l'eau, elle a été essorée ensuite à la trompe. Le produit recristallisé dans l'alcool bouillant à fourni des aiguilles soyeuses fondant à 205°.

Plusieurs dosages de chlore effectués sur ce produit ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.
	gr	gr	gr
Prise d'essai	0,25	0,25	0,255
AgCl trouvé	0,465	0,47	0,47
Cl trouvé	0,114	0,116	0,116
Cl calculé pour le dérivé trichloré	0,119	0,119	0,120

On se trouve par conséquent, en présence du *trichlorométhyléthylbenzène* $C^6HCl^3(CH^3)(C^2H^5)$ qui doit être, d'après toutes les analogies, le composé symétrique-2.4.6.

4° *Tétrachlorométhyléthylbenzène.* — Une certaine quantité des cristaux de dérivé trichloré ont été mis en suspension dans le tétrachlorure de carbone.

Dans le mélange, j'ai placé 15 gr. d'iode, et le ballon étant maintenu dans un cristallisoir rempli d'eau froide, j'ai fait passer un courant de chlore jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de fumées de gaz chlorhydrique. Pendant cette opération, les cristaux de trichlorométhyléthylbenzène sont passés en dissolution. Le liquide a été traité à l'eau alcaline, puis lavé à l'eau. Après évaporation du tétrachlorure de carbone, il s'est déposé des cristaux, qui essorés et recristallisés dans l'alcool, forment des aiguilles, fondant à 158°.

Le dosage du chlore a donné :

	I.	II.	III.
	gr	gr	gr
Prise d'essai	0,25	0,25	0,20
AgCl trouvé	0,575	0,56	0,468
Cl trouvé	0,139	0,138	0,115
Cl calculé pour le dérivé tétrachloré	0,138	0,138	0,110

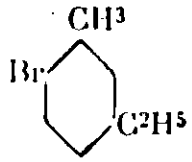
Le composé chloré obtenu est donc le *tétrachlorométhyléthylbenzène.*

5° *Monobromométhyléthylbenzène.* — J'ai préparé tout d'abord ce dérivé bromé par l'action du brome sur le carbure froid, en présence d'un peu de fleur de soufre. Mais on y arrive aussi très aisément en versant peu à peu du brome dans le méthyléthylbenzène contenant quelques cristaux d'iode qui se solubilisent rapidement. Après addition de la quantité de brome nécessaire pour substituer un atome d'hydrogène, le produit est traité par de l'eau alcaline, lavé à l'eau et rectifié dans le vide.

Sous 60 mm. de pression, il distille une portion qui bout d'une manière à peu près constante à 135-150°. Puis, le thermomètre monte lentement jusqu'à 160-170°. En ce moment, le liquide qui distille abandonne des cristaux blancs et il reste une faible queue de distillation qui se prend en masse par refroidissement.

La portion bouillant à 135-140° sous 45 mm. fournit après rectification à la pression ordinaire un liquide qui bout à peu près totalement à 220-221°, sans décomposition apparente. C'est le *monobromométhyléthylbenzène*, $C^6H^3Br.(CH^3)(C^2H^5)$.

Pour connaître la place du brome, j'ai oxydé ce composé en le chauffant avec de l'acide azotique dilué de deux fois son volume d'eau. Après dix heures d'ébullition au bain de sable, il s'est formé une poudre blanche qui fond tout d'abord à 203°. Mais si on la fait recristalliser dans l'alcool bouillant, le point de fusion monte jusqu'à 209°. C'est l'*acide bromo-6-métatoluique* : $C^6H^3Br(CH^3)(CO^2H)$. Il résulte de là qu'à la manière du chlore, le brome s'est placé en 6 dans le noyau et que sa constitution répond à la formule :



6° *Dibromométhyléthylbenzène.* — Ce dérivé bromé s'obtient aisément par action du brome en excès sur l'hydrocarbure en présence d'iode. Le produit est ensuite traité par la soude diluée, lavé à l'eau et essoré à la trompe. Dissous dans l'alcool bouillant, il se dépose par refroidissement, sous forme d'aiguilles qui fondent à 210°.

Analyse.

	gr	gr
Prise d'essai	0,20	0,20
AgBr	0,277	0,277
Br	0,117	0,117
Br calculé pour le dérivé bibromé	0,115	0,115

On a donc affaire au dérivé bibromé du méthyléthylbenzène. D'après toutes les analogies, les deux atomes de brome doivent vraisemblablement être situés en 4 et 6 par rapport au groupe méthyl qui est en 1.

N° 33. — Influence de la température sur l'activité de la salicinase, par MM. Gabriel BERTRAND et Arthur COMPTON.

(11.3.1921).

On sait que l'activité d'une diastase, mesurée par le poids de substance détruite dans un temps donné, augmente d'abord rapidement avec la température, passe par un maximum, puis décroît jusqu'à devenir nulle. On appelle *température optima* (ou optimale) la température à laquelle correspond la plus grande activité de la diastase et *température mortelle* celle à laquelle, au contraire, disparaît toute activité (1). Communément, on admet que chaque diastase possède une température optima et une température mortelle propres et l'on va quelquefois jusqu'à comparer ces températures à de véritables constantes physiques, analogues aux points de fusion ou d'ébullition de certaines substances définies.

Il est évident que les diastases n'ont pas toutes la même température optima, ni la même température mortelle, mais les différences, parfois très accusées, tiennent bien plus, comme il ressort des recherches modernes, à l'origine des diastases considérées qu'à ce que l'on pourrait appeler leur espèce, d'après la nature de leur action chimique. C'est ainsi qu'une même espèce d'oxydase, la tyrosinase, peut être rapidement détruite vers 60 à 70° ou résister jusqu'à la température de l'eau bouillante, suivant qu'elle provient de certains champignons ou des téguments du blé (2).

Nous avons démontré, en opérant sur l'amygdalase et sur l'amygdalinase, que la température optima, loin d'être constante et, par suite, facile à retrouver quelles que soient les conditions expérimentales, varie au contraire dans une large mesure, suivant la durée de l'action : elle est d'autant plus haute, toutes choses égales d'ailleurs, que le temps accordé à la diastase pour agir sur la substance passive est plus court (3).

(1) Pas toujours d'une manière définitive. Voir G. BERTRAND et M. ROSENBLATT. *Bull. Soc. chim.*, 1914, (4), t. 15, p. 674 et 752.

(2) G. BERTRAND. *Bull. Soc. Chim.*, 1896, (3), t. 15, p. 1216. G. BERTRAND et W. MUTTERMILCH, *ibid.*, 1907, (4), t. 1, p. 837. — G. BERTRAND et M. ROSENBLAT, *ibid.*, 1910, t. 7, p. 557.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1914, (4), t. 9, p. 1071.

Étant donnée l'importance de cette observation au point de vue des recherches sur les diastases en général, nous avons étendu nos expériences à la salicinase que nous avions découverte, à côté de l'amygdalase et de l'amygdalinase dans les amandes (1). Mais, au lieu de déterminer, comme précédemment, les températures optima correspondant seulement à deux durées d'action différentes (2 heures et 15 heures), nous avons multiplié les séries d'expériences et nous les avons échelonnées depuis la durée d'action d'une heure jusqu'à celle de quatre jours. Nous avons recherché en même temps les températures mortelles.

Pour avoir de bonnes mesures dans un tel genre d'expériences, il faut que les proportions de glucoside hydrolysé soient assez grandes, mais il ne faut pas qu'elles soient trop rapprochées de l'hydrolyse totale. En conséquence, nous avons choisi des concentrations diastasiques permettant d'hydrolyser de la moitié aux deux tiers environ de la salicine présente. Naturellement, ces concentrations ont été d'autant plus faibles que les durées d'action ont été plus longues. Quant aux concentrations du glucoside, elles ont été d'une molécule-gramme pour 15 litres dans presque toutes les expériences et d'une molécule-gramme pour 27 litres et demi dans les expériences de 2 heures et de 15 heures. Ces variations ne devaient pas avoir d'influence sur la marche du phénomène envisagé, car il avait été établi par des recherches préliminaires de l'un de nous que ni la concentration de la diastase, ni la concentration de la substance passive ne modifient la température optima (2).

Les tubes dans lesquels avait lieu l'action diastasique étaient des tubes en verre d'Iéna, très résistants à la dissolution, de manière à n'avoir pas à craindre de changements de vitesse de la réaction par suite du passage dans le milieu des matériaux solubles du verre.

L'eau employée était de l'eau très pure, obtenue par distillation dans le vide avec un appareil en verre.

Pour éviter l'ingérence des microbes, nous avons pris soin de n'opérer que dans un matériel très propre, passé à la vapeur et séché avant l'usage. Il n'a pas été nécessaire de prendre d'autres précautions, à cause du pouvoir suffisamment antiseptique de la sahgénine qui prend naissance au dépens du glucoside, au cours de l'hydrolyse.

(1) *C. R.*, 1913, t. 157, p. 797.
(2) A. Compton. *Ann. Inst. Past.*, 1914, t. 28, p. 867 et 1916, t. 30, p. 497.

SÉRIE 1.

Salicine	286 mgr.
Diastase	12
Eau	15 cc.

Durée d'action ..... 1 heure

T.	Hydrolyse.
42°0	42,0 %
47°2	46,3
51°5-51°2	48,7
54°2	49,0
57°2	49,5
60°6-60°8	45,0
64°0	38,5

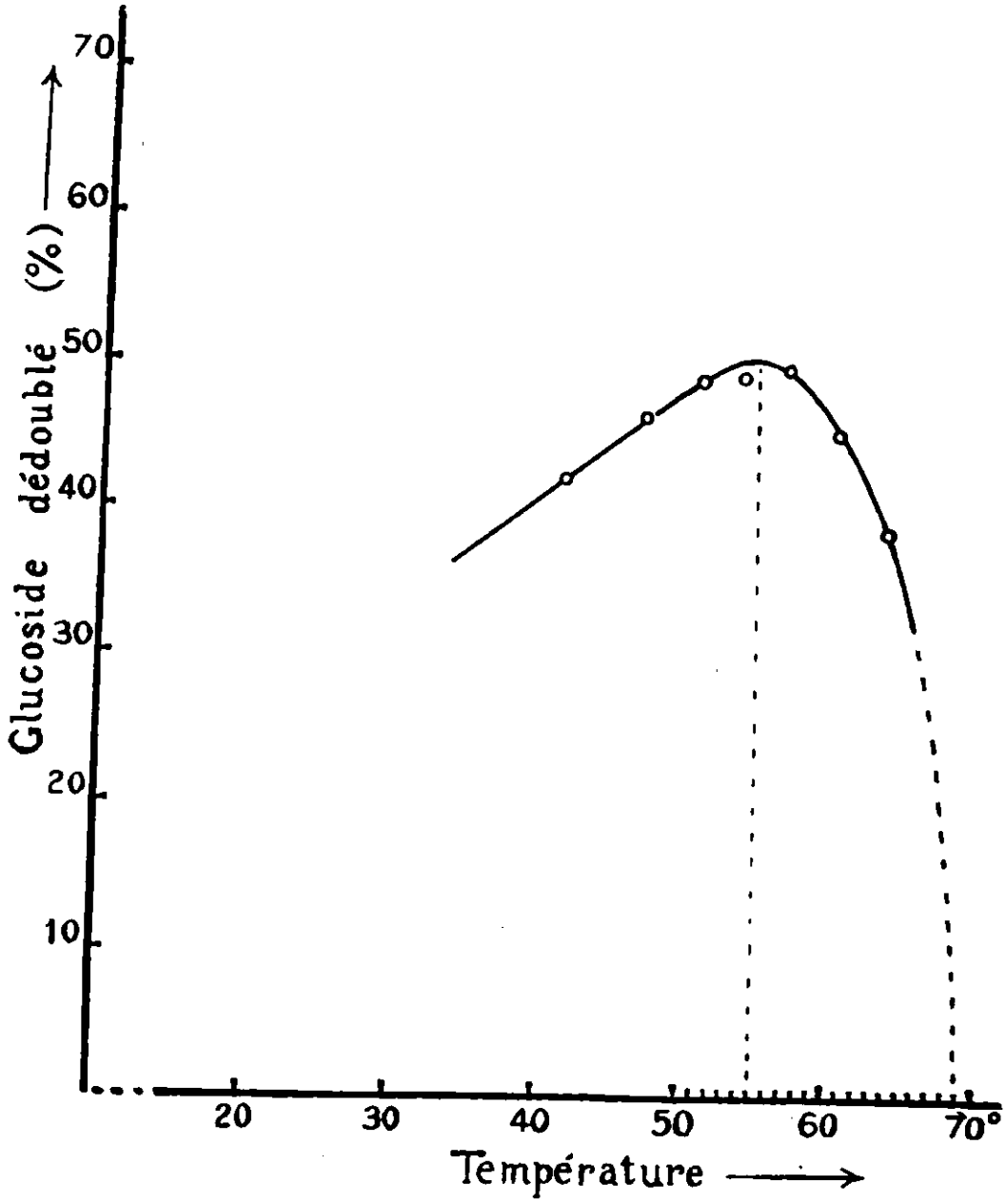


FIG. 1.

Série 2.

Salicine	209 mgr.
Diastase	8
Eau	20 cc.
Durée d'action	2 heures

T.	Hydrolyse.
23°0-22°7	28,7 %
30°4	40,3
36°8-36°7	50,2
42°2	57,1
45°9-45°8	57,4
50°3	59,9
51°6	59,9
56°8	57,9
62°2-62°1	43,5

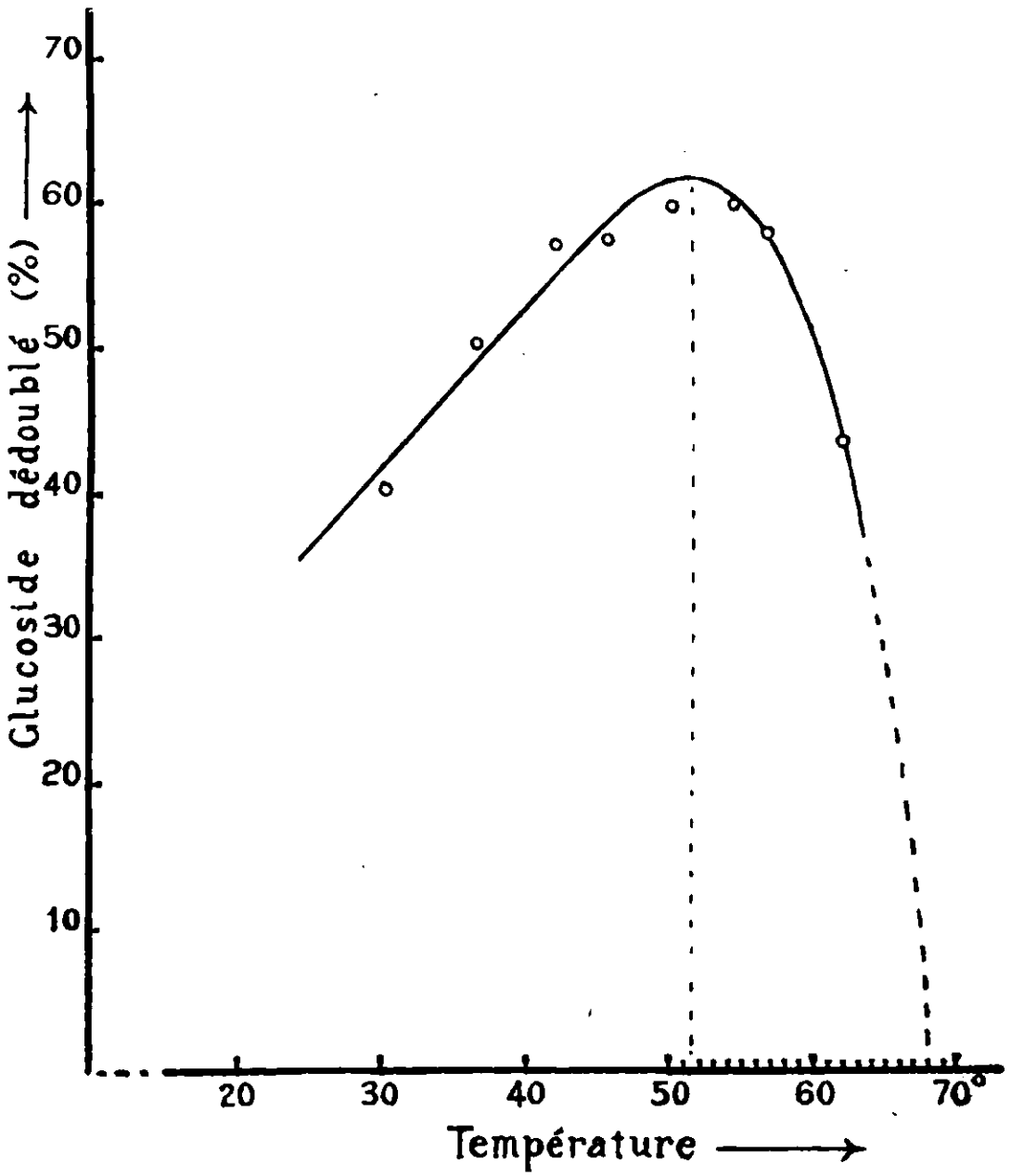


Fig. 2.

SÉRIE 3.

Salicine	286 mgr.
Diastase	2,2
Eau	15 cc.

Durée d'action ..... 8 heures

T.	Hydrolyse.
16°6	21,3 %
21°5	26,0
30°2	37,7
36°2-36°3	44,2
42°4	45,5
46°5	44,7
51°0-51°2	42,5
57°3	30,7
60°5-60°4	21,3

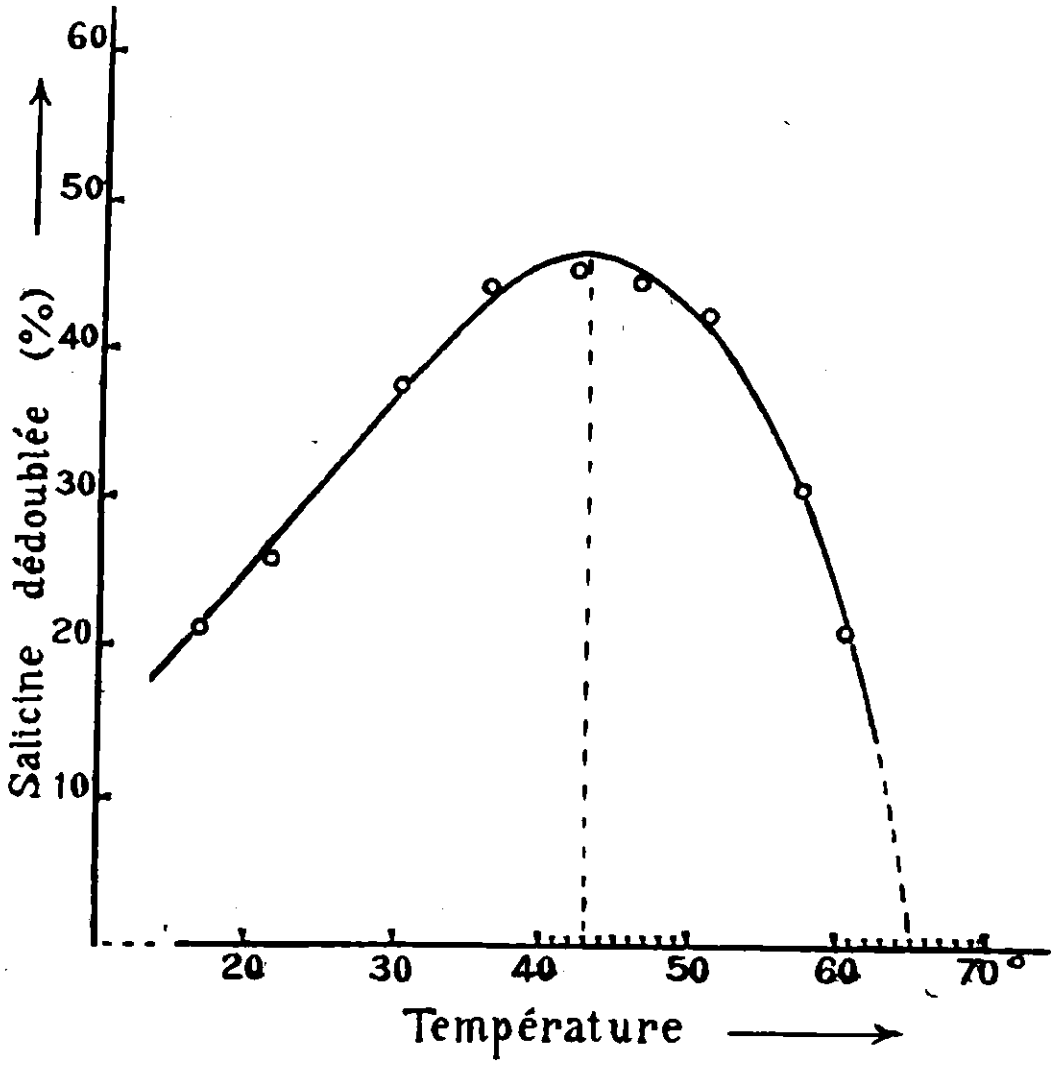


FIG. 3.

SÉRIE 4.

Salicine	209 mgr.
Diastase	1,3
Eau	20 cc.
Durée d'action	15 heures

T.	Hydrolyse.
17°0	24,0 %
23°0-21°5	35,1
29°8-30°2	42,2
36°4	47,6
42°3-42°5	48,3
47°2-47°0	13,2
50°6-50°9	36,8
57°2	18,7
60°8-61°0	10,9

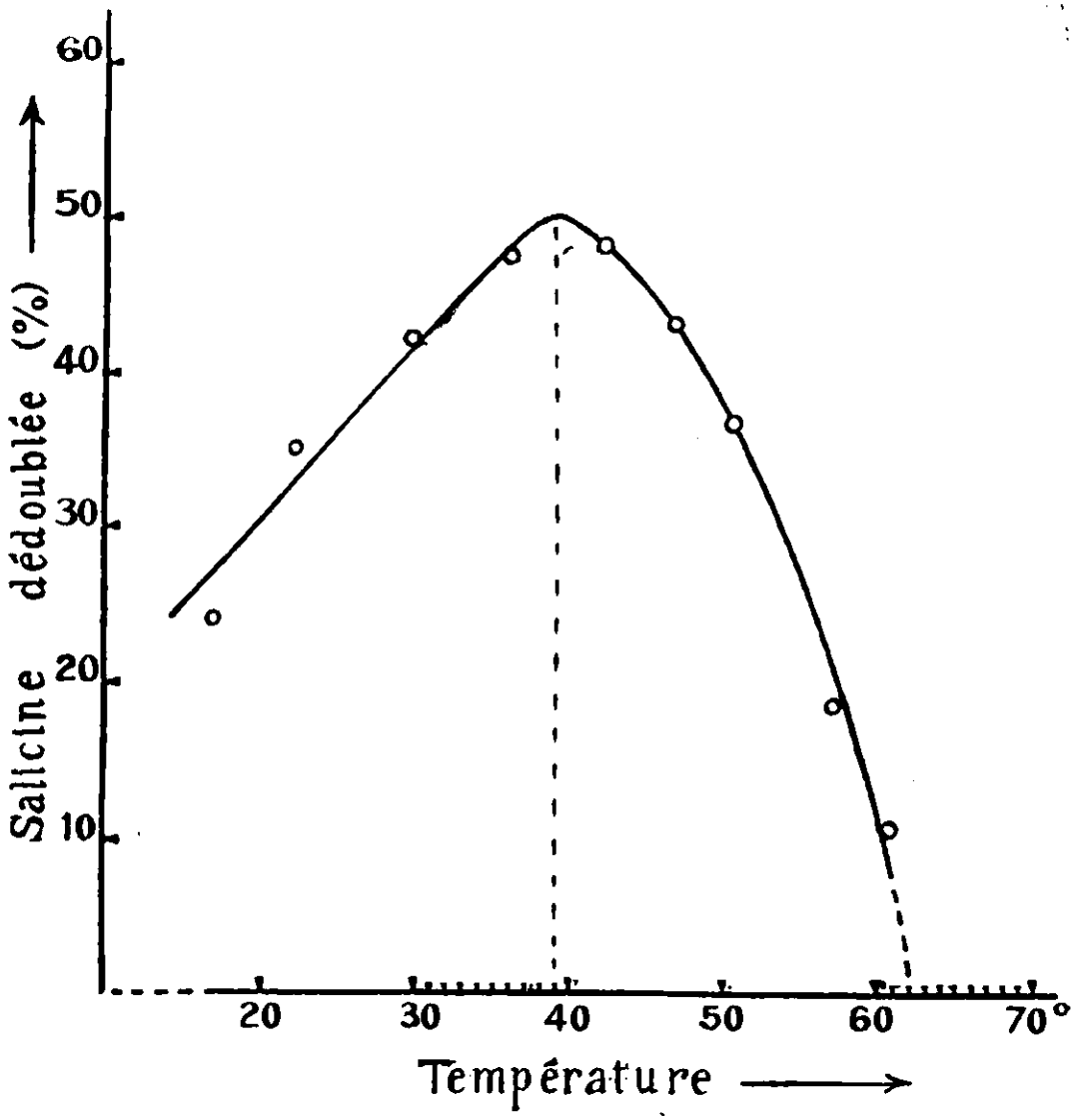


FIG. 4

SÉRIE 5.

Salicine	286 mgr.
Diastase	1,5
Eau	15 cc.

Durée d'action ..... 20 heures

T.	Hydrolyse.
17°8-17°3	30,7 %
22°7-22°4	39,0
30°6	49,0
36°9-37°0	51,7
42°4	49,5
45°8-45°6	43,3
51°6-51°4	29,8
54°8-54°5	22,7

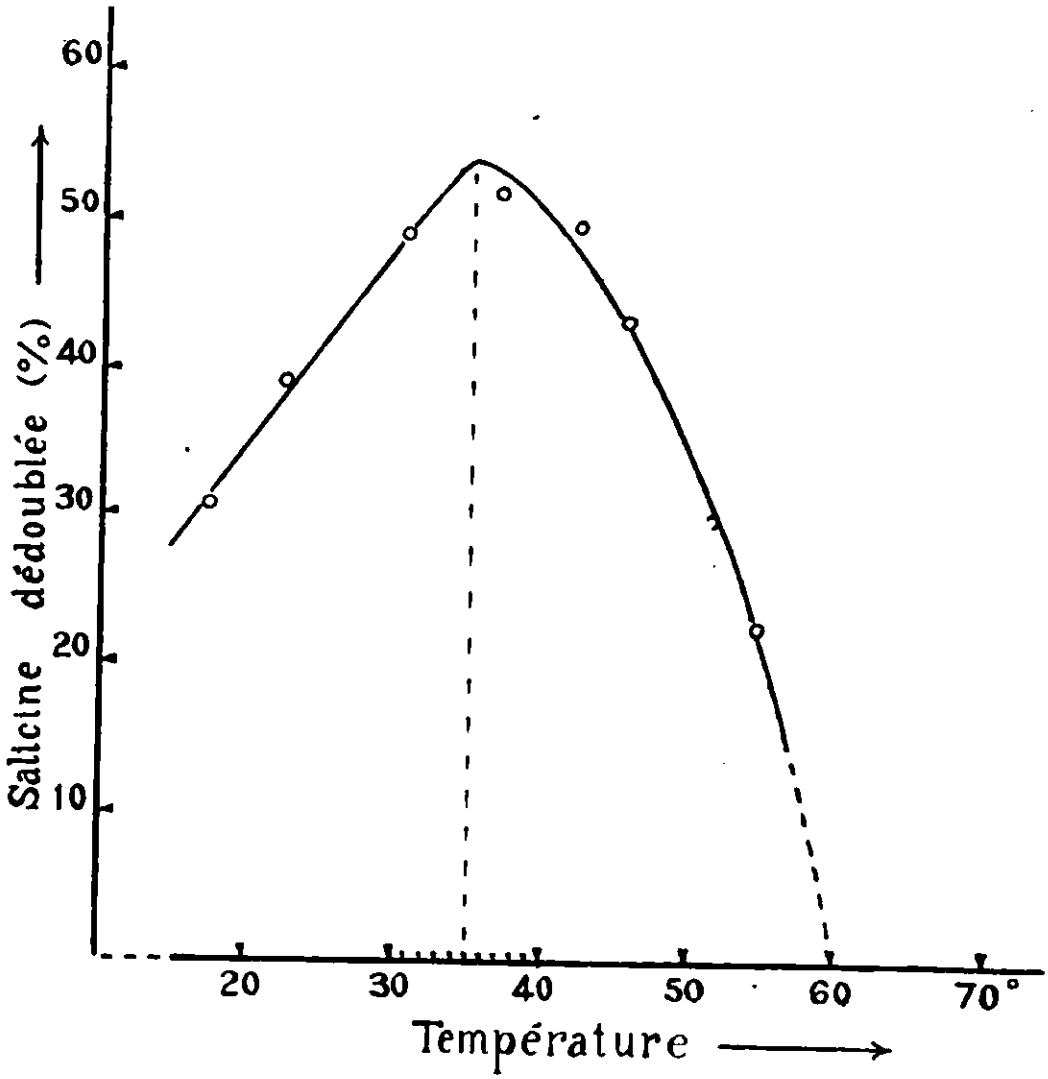


FIG. 5.

SÉRIE 6.

Salicine	286 mgr.
Diastase	1
Eau	15 cc.
Durée d'action	22 heures

T.	Hydrolyse.
16°8-17°0	21,0 %
21°5	30,3
30°4-30°8	37,7
37°0	36,3
42°4-42°5	31,2
45°6-45°7	26,3
51°2-51°4	16,3
54°5-54°6	12,7

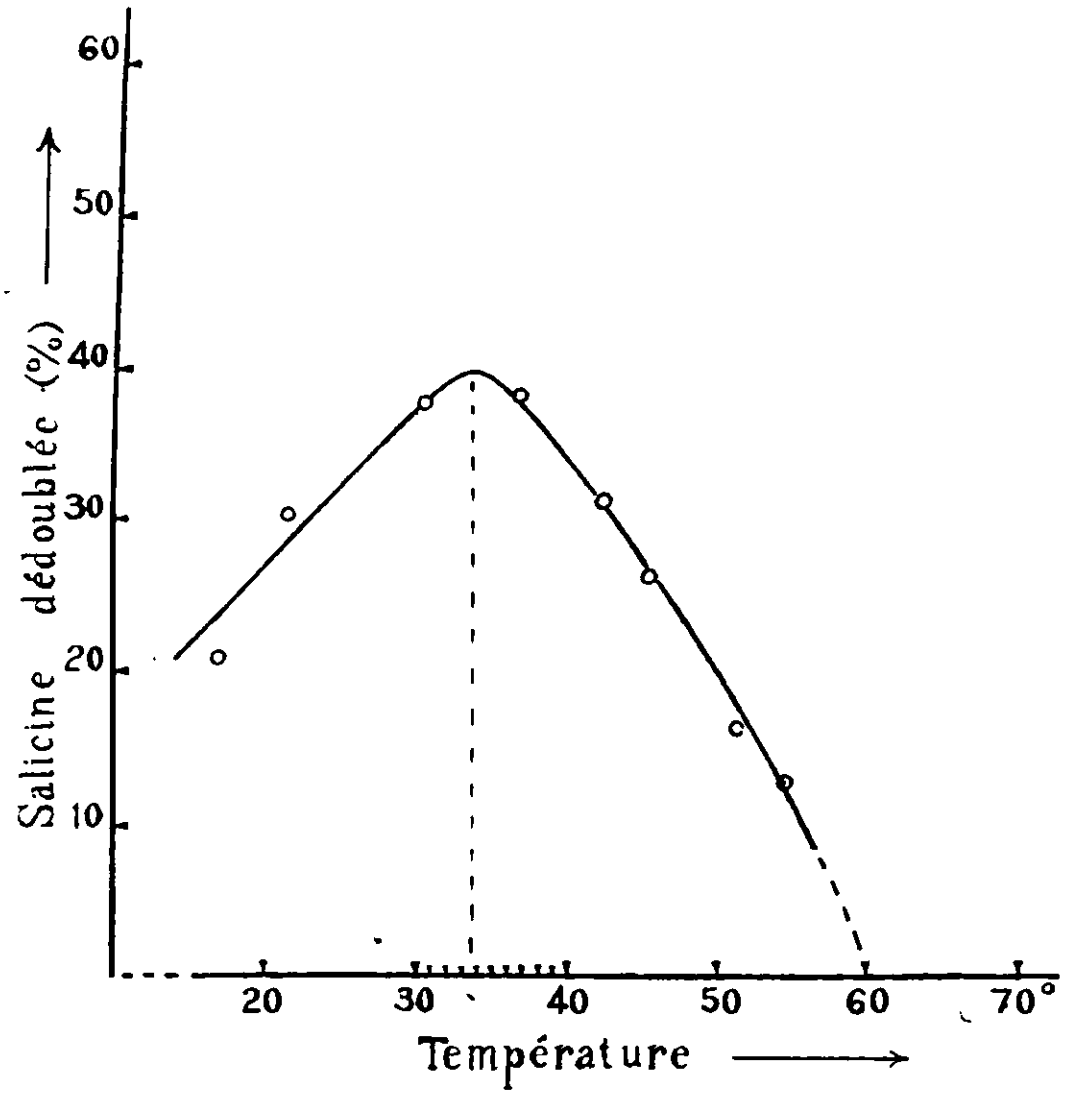


FIG. 6.

SÉRIE 7.

Salicine	286 mgr.
Diastase	1,5
Eau	15 cc.
Durée d'action	27 heures

T.	Hydrolyse.
15°2-15°0	36,3 %
17°4-18°7	39,7
22°4-23°0	48,2
30°6-31°0	57,7
36°9-36°8	61,2
42°4-42°2	55,8
45°6	51,3
51°6-51°5	34,2
54°5-54°3	26,8

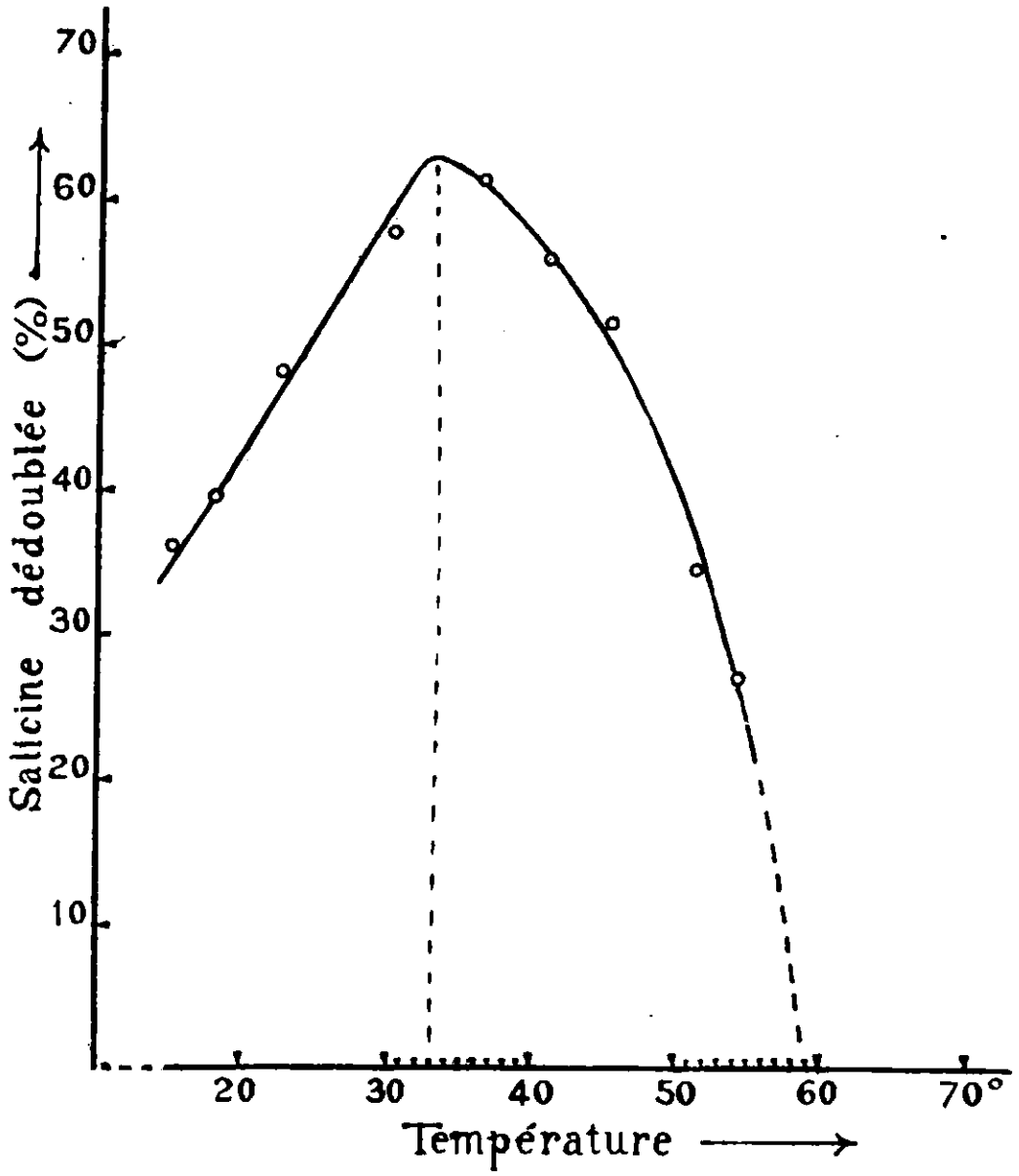


FIG. 7.

Série 8.

Salicine	286 mgr.
Diastase	1
Eau	15 cc.
Durée d'action	32 heures

T.	Hydrolyse.
15°1	26,8 %
18°6-19°1	31,5
23°2-23°3	37,7
37°0-36°9	38,5
49°4	34,5
51°7-51°5	17,5
54°6-54°5	15,2

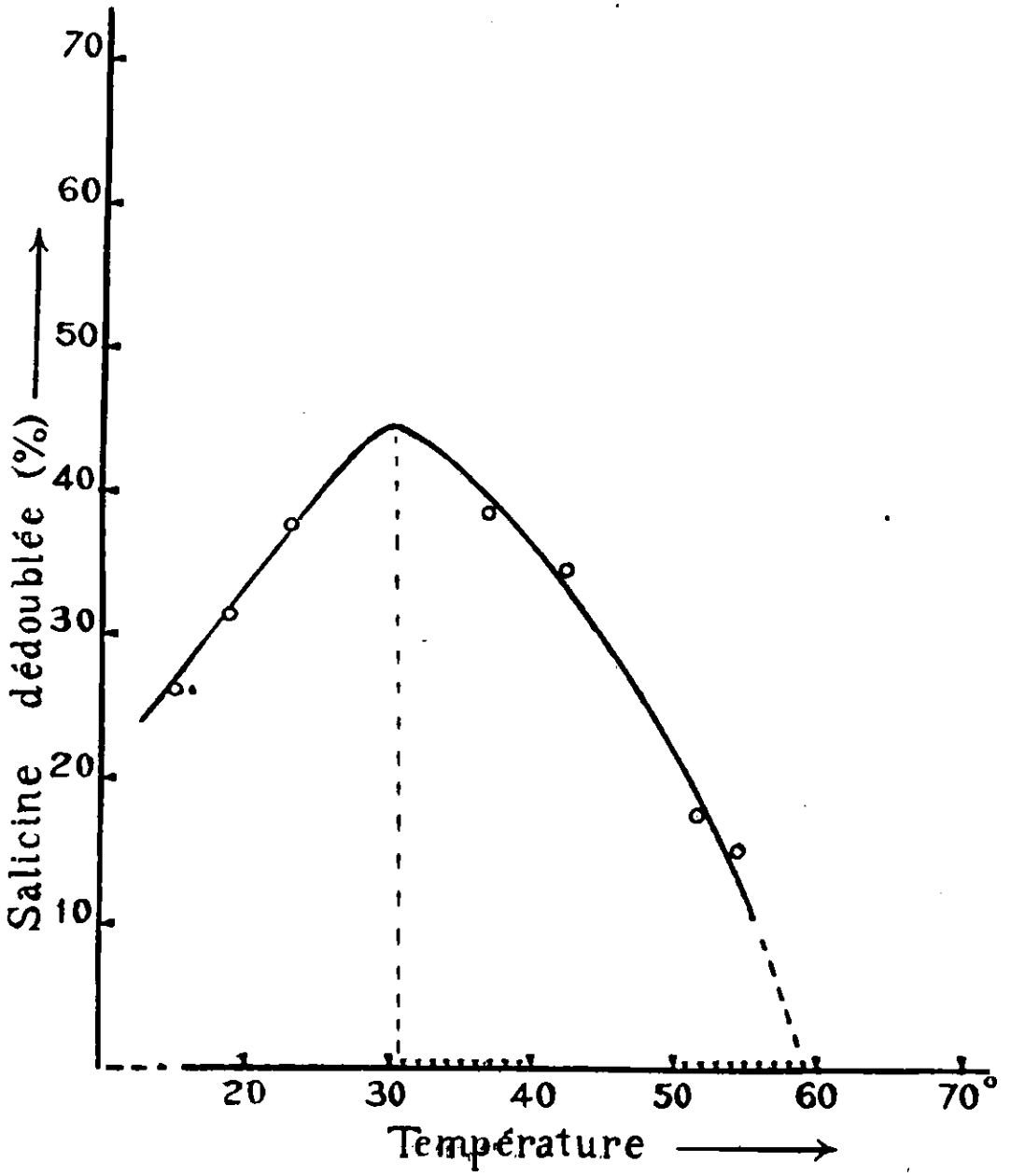


Fig. 8.

SÉRIE 9.

Salicine	286 mgr.
Diastase	1
Eau	15 cc.

Durée d'action..... 45 heures

T.	Hydrolyse.
15°0-15°1	35,5 %
19°4-19°3	43,0
23°5	48,2
31°0-30°6	52,2
37°0	48,7
42°2	37,2
51°5	18,3

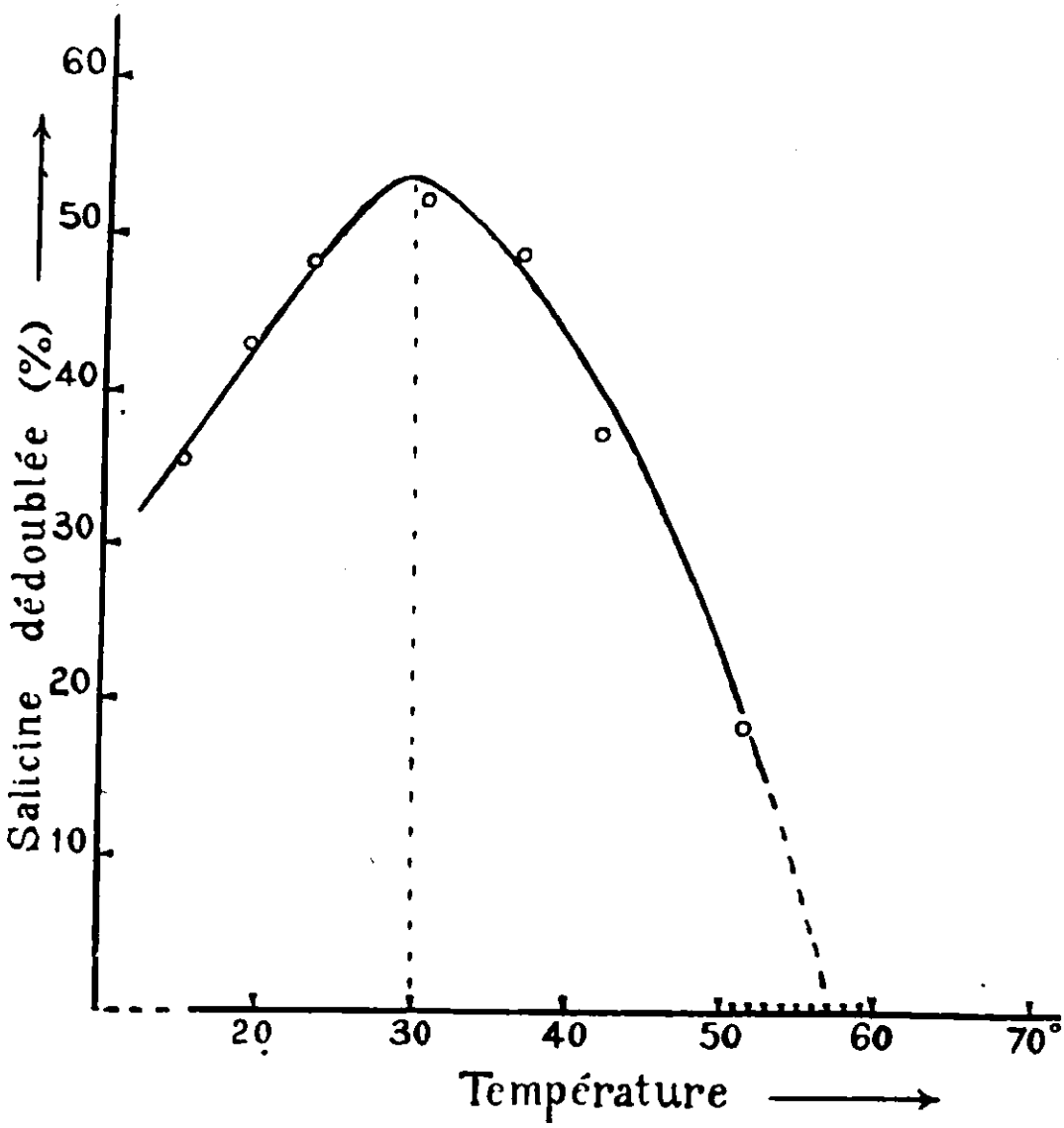


FIG. 9.

SÉRIE 10.

Salicine	286 mgr.
Diastase	1
Eau	15 cc.
Durée d'action	64 heures

T.	Hydrolyse.
15°0	44,7 %
18°8–16°4	45,5
23°0-22°5	49,0
30°5-30°7	51,6
37°0	43,7
42°4–42°5	33,2
46°3–46°6	23,8
52°0-51°8	13,2

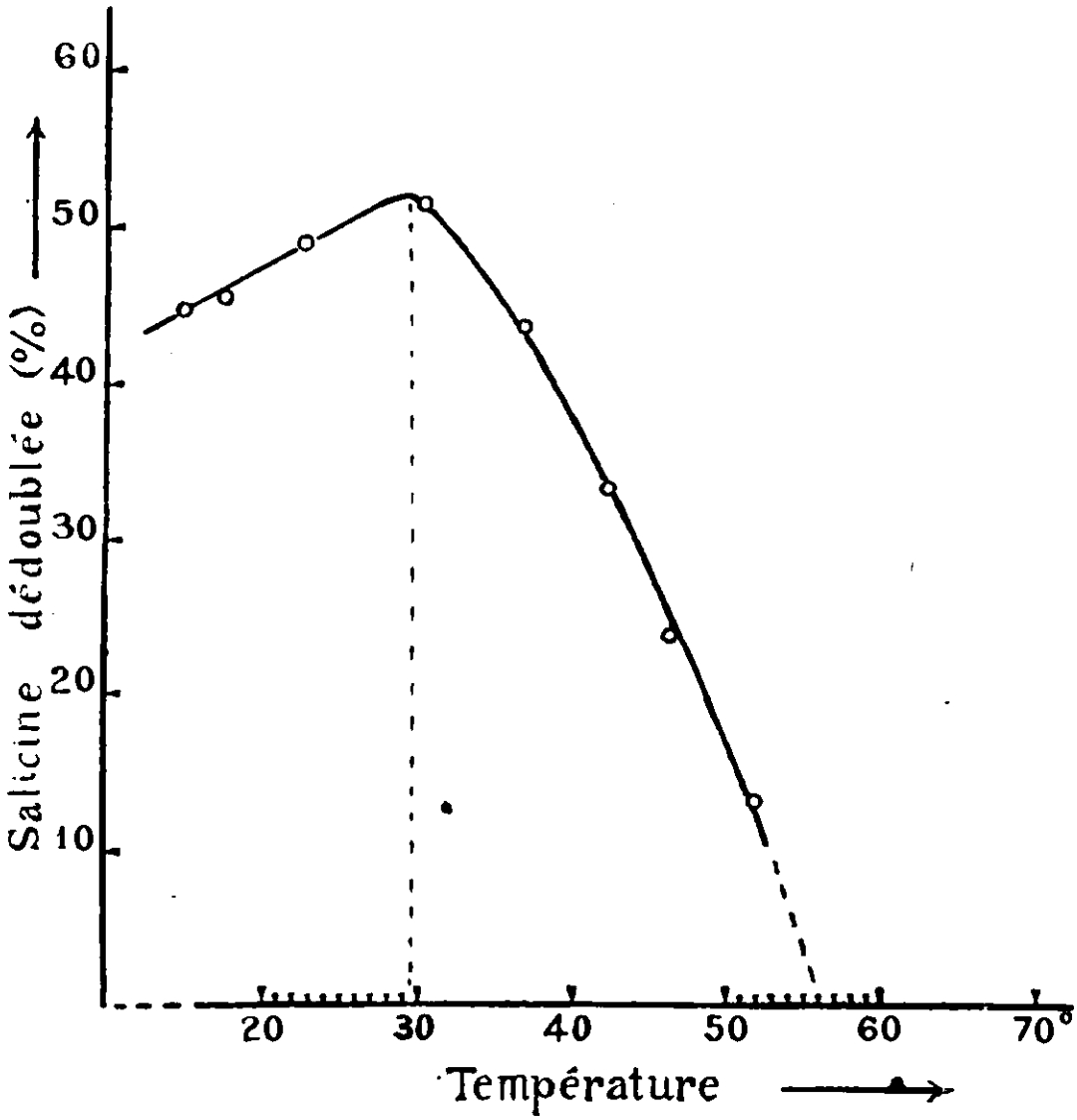


FIG. 10.

Série II.

Salicine	286 mgr.
Diastase	1
Eau	15 cc.
Durée d'action	96 heures

T.	Hydrolyse.
15°0	60,8 c. c
18°0-17°7	68,5
23°0-22°6	70,3
30°5-30°6	72,7
37°0	70,8
42°4	52,7
46°3-46°9	33,2
52°0	22,2

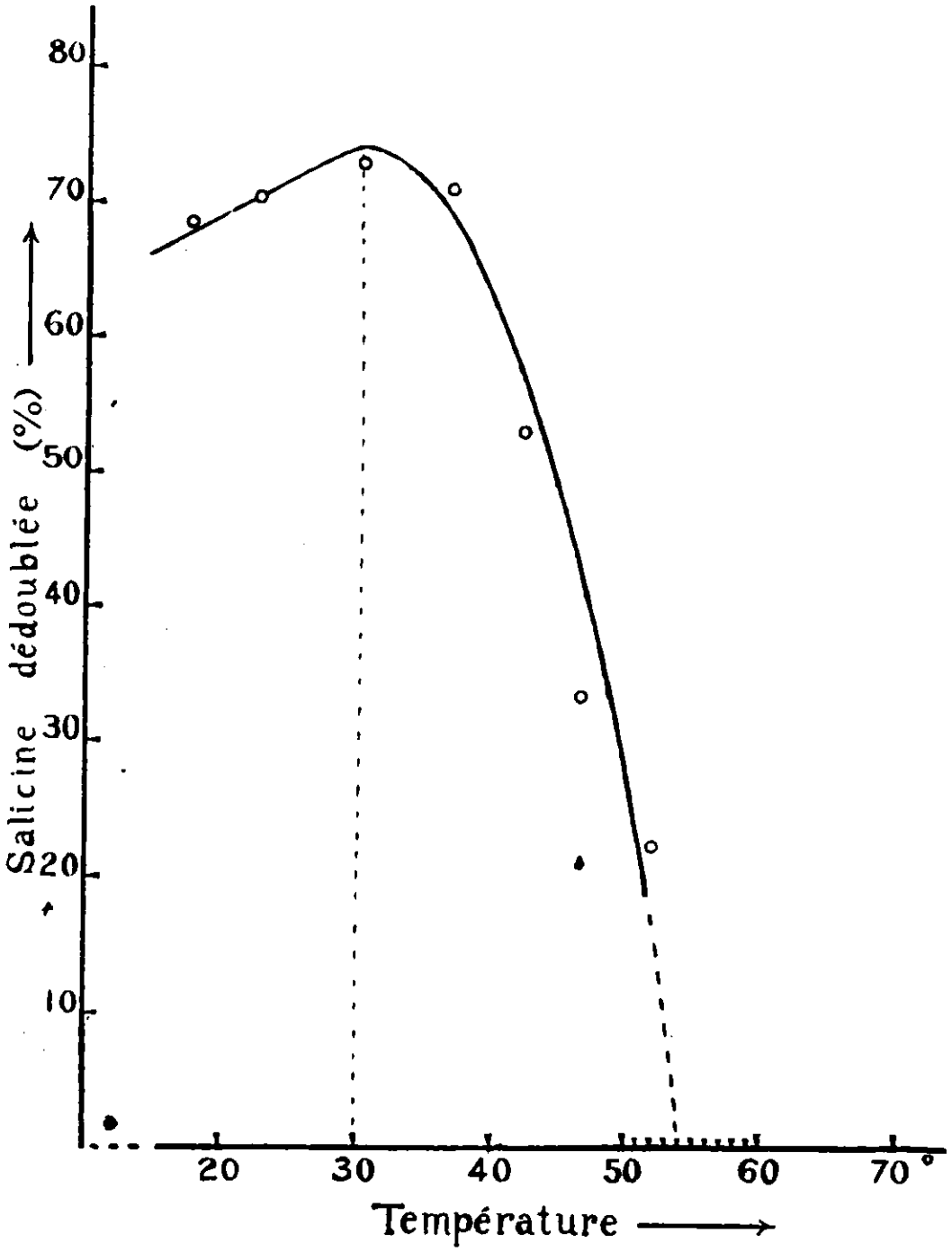


Fig. 44

La diastase a toujours été dissoute, en quantité un peu supérieure à celle qui était nécessaire pour les expériences d'une série à la même température, une demi-heure avant d'être répartie, par portions aliquotes, dans les tubes contenant déjà la dissolution du glucoside portée à la température choisie.

Les tubes ont été maintenus à température constante à l'aide d'un jeu de grands bains-marie réglables et l'on a mesuré les proportions de salicine dédoublée d'après le pouvoir réducteur du glucose.

Nous donnons pour chaque série d'expériences les pourcentages de glucoside hydrolysé aux diverses températures (1) et la courbe correspondante. C'est par la construction de cette courbe que nous avons obtenu la température optima et la température mortelle de la série (2). (Voir les séries de chiffres et les courbes ci-dessus.)

Les résultats principaux de toutes ces déterminations sont réunis dans le tableau suivant :

Durée des expériences.	Températures optima.	Températures mortelles.
1 heure	+ 55°	+ 69°
2 heures	51,5	+ 68
8 —	43	+ 65
15 —	+ 39	62
20 —	35	60
22 —	35,5	60
27 —	+ 33	+ 59
32 —	30,5	+ 59
45 —	30	57
64 —	+ 29,5	56
96 —	+ 30	+ 54

Ces résultats montrent qu'au point de vue de la température optima la salicinase se comporte comme l'amygdalase et l'amygdalinase. Ils montrent, en outre, ce qui n'était pas encore apparu d'une manière aussi nette, que la température mortelle varie, comme la température optima, en sens inverse de la durée des expériences, ou, ce qui revient au même, du temps pendant lequel la diastase est soumise à l'action destructrice de la chaleur.

(1) Lorsque nous avons constaté une variation de température du bain-marie durant une expérience, nous donnons les deux extrêmes.

(2) Les figures données ici sont des réductions au 1/3 environ des courbes dessinées sur du papier quadrillé. Les températures optima, déterminées par les sommets des courbes, doivent être exactes, pour la plupart, à moins d'un degré près. L'approximation est sans doute moitié moindre pour les températures mortelles.

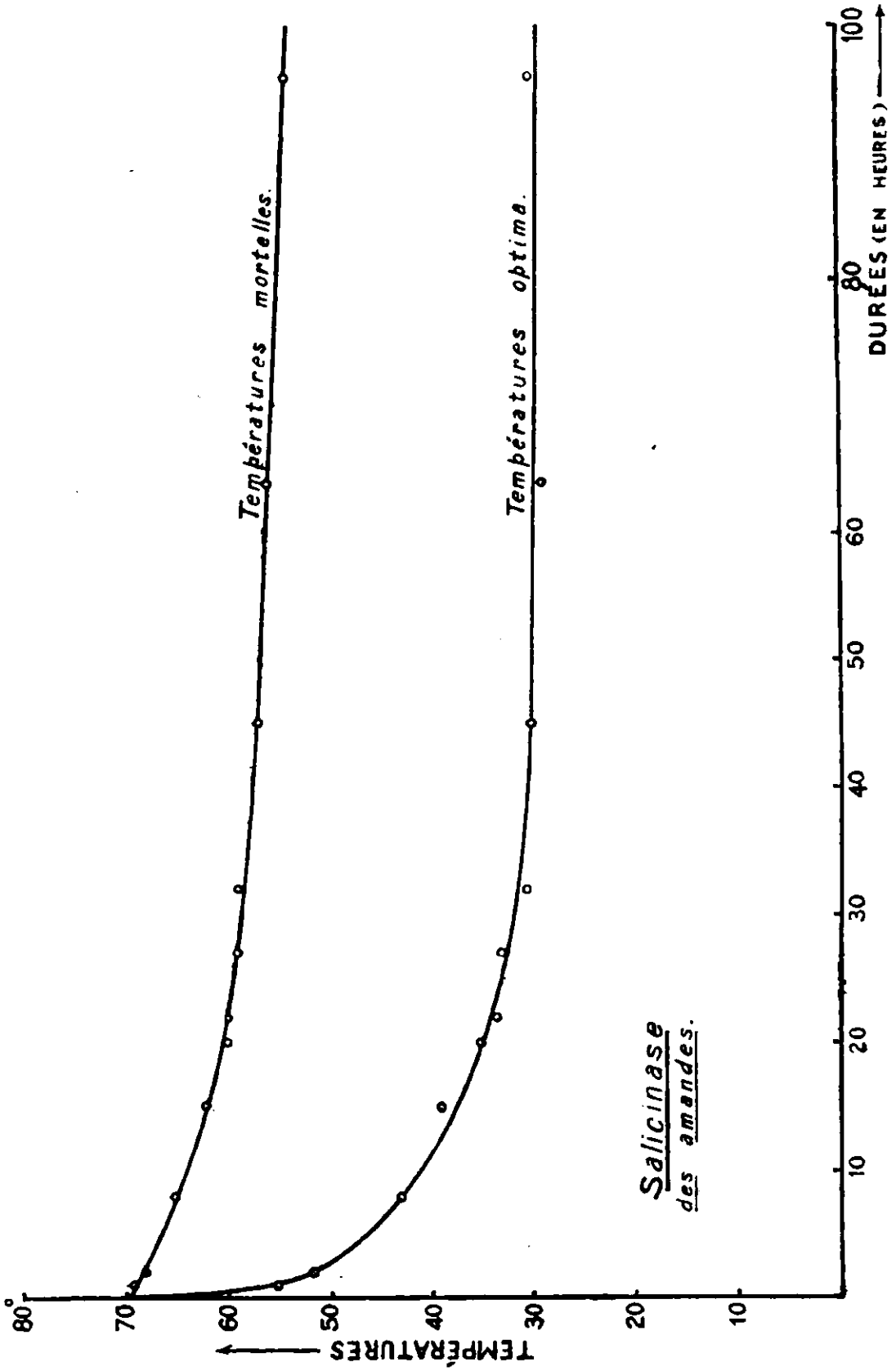


Fig. 12.

Mais ce n'est pas tout. En portant en abscisses les durées d'expériences et en ordonnées les températures optima et les tempéra-

tures mortelles, on obtient une figure formée de deux courbes continues dont l'examen est assez suggestif (fig. 12). On voit, en effet, par cette figure (courbe des températures optima), qu'au-dessous d'une certaine température, voisine ici de + 30°, la température optima cesse pour ainsi dire de diminuer quand on prolonge la durée d'action de la diastase. A partir et au-dessous de cette température, la diastase ne subit donc pour ainsi dire plus de décomposition sous l'influence de la chaleur : elle est dans une zone de thermostabilité qui correspond, d'ailleurs, aux conditions de son apparition et de son fonctionnement dans le végétal.

Nous avons réalisé une expérience dont les résultats donnent une bonne mesure de la résistance de la salicinase maintenue en solution aqueuse dans la zone de thermostabilité.

Un premier matras contenant :

Diastase	12 mgr.
Eau	200 cc.
Toluène	20 gouttes

a été placé pendant 23 jours dans un bain-marie à la température de + 27°. Un second matras, en tout semblable, a été mis, parallèlement, dans un bain-marie à + 36°. Et l'on a déterminé de temps à autre l'activité de la diastase chauffée en prélevant 15 cc. de liquide, y ajoutant 286 mgr. de salicine, laissant agir durant 24 heures à la température de + 30°, et dosant le pouvoir réducteur. On a trouvé :

Durées de séjour au bain-marie.	Salicine hydrolysée par la diastase chauffée à + 27°.	Salicine hydrolysée par la diastase chauffée à + 36°.
1/2 heure	76,0 %	76,0 %
2 jours	76,0	65,7
3 —	76,0	58,5
5 —	»	55,8
11 —	»	30,3
13 —	71,7	»
21 —	»	0,4
23 —	66,7	»

C'est-à-dire que, en solution purement aqueuse et en présence de toluène, — conditions un peu différentes de celles dans lesquelles nous avons déterminé les courbes et peut être moins favorables à la conservation de la diastase que la solution de glucoside — la salicinase a été presque complètement détruite en trois semaines à la température de + 36°, tandis qu'elle a conservée environ les

9/10 de son activité après la même période de chauffage à la température de + 27°.

Dans les laboratoires, il est beaucoup plus difficile de réaliser le maintien aux températures comprises entre 0 et + 30° qu'aux températures notablement supérieures à la température ordinaire. D'autre part, les actions diastasiques sont parfois assez lentes quand on ne les aide pas en chauffant un peu. Aussi expérimente-t-on le plus souvent sur les diastases à des températures plutôt élevées. Le phénomène catalytique se complique alors d'une destruction plus ou moins importante du réactif biologique. Il faudra évidemment tenir compte des faits que nos recherches viennent de mettre en évidence lorsqu'on voudra étudier le rôle physiologique ou les lois d'action d'une diastase.

On voit encore, en examinant la figure 12, que lorsqu'on place le réactif diastasique dans des conditions de température de plus en plus élevée, on exalte continuellement sa vitesse d'action, phénomène conforme, dans son allure, à la loi générale d'action de la chaleur sur les réactions chimiques.

Il résulte, en conséquence de toutes ces observations, que la notion de température optima, telle qu'on la conçoit ordinairement, disparaît. Il en est de même de la notion de température mortelle. Certes, on continuera toujours à se servir des températures optima et des températures mortelles, notamment pour différencier ou séparer des diastases contenues dans un mélange, mais on n'accordera plus aux résultats obtenus qu'une valeur absolument contingente et l'on devra donner, dans les comptes rendus des expériences, des détails circonstanciés sur le mode opératoire.

Il apparaît, d'autre part, comme étant particulièrement importante, ce que l'on pourrait appeler la *température maxima d'activité*, température la plus haute à laquelle la diastase puisse encore opérer comme catalyseur. Cette température, voisine de + 70° dans le cas de la salicinase des amandes, est en même temps la plus élevée que puisse atteindre passagèrement le ferment soluble. Ainsi, la température maxima d'activité est aussi celle de destruction instantanée de la diastase par la chaleur.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer, en terminant, que la température-limite à laquelle la diastase agit le plus rapidement sur la substance passive n'est pas du tout celle qui correspond au rendement le plus élevé. Le poids de glucoside dédoublé dans l'unité de temps, supposée très petite, est bien aussi grand que possible, mais la diastase est détruite sans avoir pu intervenir, dans une quantité e travail chimique aussi considérable qu'à une tempéra-

ture plus basse, comprise, notamment, dans la zone de thermostabilité. Cette différence entre la vitesse d'action et le rendement économique de la diastase ressort très nettement des séries d'expériences que nous avons publiées dans ce mémoire.

N° 34. — Notes sur la fécule ; par M. A. REYCHLER.

(15.3.1921).

I. — *Le grain de fécule.* — Supposons que nous examinions, au microscope polarisant, un seul grain de fécule, fixé entre deux minces lamelles de verre. Ce grain nous présente une surface bombée sur laquelle s'étale une croix noire. Perpendiculairement aux bras de la croix nous remarquons un strié concentrique, et à l'endroit où les bras se rencontrent, nous discernons un dernier petit cercle, ou un point, ce qu'on appelle un hile. Tout cela prend le maximum de netteté lorsque la mise au point du microscope est faite sur le voisinage même du hile, c'est-à-dire sur un endroit qui fait partie de la surface convexe ; et la perspective des choses se manifeste le mieux lorsque, par un mouvement de rotation de l'un ou de l'autre des nicols, on fait se déplacer la croix noire sur le grain de fécule.

Si nous retournons maintenant la préparation pour examiner aussi l'autre face du grain, nous retrouvons un spectacle absolument semblable. La croix noire s'étale encore une fois sur la convexité momentanément visible, et ses bras se rencontrent sur un hile.

Le grain de fécule possède donc un axe optique disposé entre deux hiles, et coïncidant avec l'axe de rotation de la croix noire.

Lorsqu'on étudie une préparation composée d'une multitude de grains, tous ou presque tous viennent fournir la confirmation de ce qui vient d'être annoncé. Car les hiles d'un grain déterminé ne deviennent invisibles que lorsque l'axe de ce grain fait avec celui du microscope un angle voisin de 90° (1).

II. — *L'empois.* — L'empois de fécule, préparé à une température voisine de 100°, n'est pas une solution. C'est une suspension de grains fortement hydratés et gonflés, affectés de fissures et de déformations, mais après tout assez complets et individuellement libres ; et la liqueur, dans laquelle nagent ces grains, ne tient en dissolution qu'une bien petite quantité de matière amylacée.

(1) Cette disposition ne supprime pas la mobilité de l'espèce de roue à palettes qu'est la croix noire.

Dans un empois très léger, ou mieux encore dans le dépôt formé par un tel empois, on retrouve les mêmes grains entiers, mais à côté d'eux on en rencontre d'autres qui sont plus ou moins ratatinés et plissés et qui ressemblent à des outres imparfaitement remplies. On y découvre aussi des enveloppes granulaires ouvertes, ainsi que des fragments d'enveloppes réduits à l'état de lambeaux, de lanières et de débris informes (1).

Pour assurer la visibilité de ces choses, il est avantageux de colorer la préparation que l'on veut examiner, mais de ne la toucher à l'iode que faiblement et en un seul point. Le liquide intergranulaire reste alors incolore, les grains bleuis facilitent la mise au point du microscope, et les grains non atteints se montrent sous leur aspect naturel. Il est à remarquer, en effet, que l'iode est un coagulant de la matière amylacée. A forte dose il provoque la contraction et la déformation des grains gonflés, et dans le liquide baignant il fait apparaître des trainées de granulations bleues, qui pourraient bien trouver leur origine dans de la substance intragranulaire expulsée.

L'empois connaît d'ailleurs encore d'autres *agents de coagulation*. Sous l'influence d'une dose suffisante de certains sels (Na^2SO^4, $(NH^4)^2SO^4$, $MgSO^4$, $CuSO^4$, Na^2SO^3, etc.) il dépose rapidement la totalité de sa matière amylacée. L'effet correspond manifestement à une contraction des grains gonflés, accompagnée d'une expulsion de leur contenu fluide, et suivie de la formation d'un coagulum. Celui-ci se compose avant tout de granulations amorphes, au sein desquelles on ne retrouve plus que difficilement des vestiges de contours granulaires.

III. — Comme pendant aux sels coagulants on peut dresser le tableau d'une série de substances qui *favorisent grandement la gélification de la fécule dans l'eau*, et qui tendent à provoquer ce phénomène *dès la température ordinaire*. Parmi elles il y en a bon nombre qui n'exercent qu'une action lente, dont l'effet est difficile à suivre de près par des observations microscopiques : Je citerai NH^4Cl, $HgCl^2$, $Pb(NO^3)^2$, $Ba(SCN)^2$, $C^6H^5CO^2Na$, etc. Mais il y en a d'autres qui agissent avec une heureuse vivacité.

C'est ainsi qu'en ajoutant un peu de fécule à une solution aqueuse d'environ 0,75 0/0 de KOH (0,55 0/0 de NaOH), et en portant immédiatement une goutte du mélange sur le porte-objet d'un microscope polarisant, on a l'occasion d'assister en peu de

(1) C'est cet ensemble que M. Ch. Tanret considérait comme une substance déterminée, digne du nom d'amylopectine. (*Bull. Soc. chim.*, t. 17, p. 84 et 86).

minutes à un très joli spectacle. Les grains, bien isolés, et plus ou moins illuminés en raison de leur biréfringence, commencent par se dilater lentement tout en s'obscurcissant petit à petit; et, dès que leur croix noire s'est à peu près complètement effacée, ils éprouvent tout à coup un énorme gonflement final, qui les fait pour ainsi dire couler les uns parmi les autres.

Une influence gélifiante assez forte revient également à certains acides et à des sels assez nombreux, caractérisés par une bonne solubilité dans l'eau *et dans l'alcool.* Mais pour que ces corps atteignent la vivacité d'action favorable à l'observation microscopique ils doivent être pris à des concentrations relativement grandes : HCl à 16 0/0, HNO^3 à 25 0/0, H^2SO^4 à une dose plus forte encore; CNSK, $CNSNH^4$ et $CS(OC^2H^5)SK$ à 12 ou 15 0/0, KI, $AgNO^3$ et $ZnCl^2$ à 27 ou 30 0/0, NH^4NO^3 et $HgNaCl^3$ à 30 ou 35 0/0, et ainsi de suite. Conformément aux indications de R. Mauch, l'hydrate de chloral (à 55 0/0) est également très efficace.

IV. — *Les solutions de fécule, leur coagulation et leur rétrogradation.* — Lorsqu'on porte un empois à une température notablement supérieure à 100°, on y provoque une raréfaction des formes granulaires et une augmentation de la matière amylacée dissoute.

Par une température de 110 à 120°, maintenue pendant une bonne quinzaine de minutes, on ne détermine encore qu'une dénaturation partielle, de sorte que le résultat de la surchauffe est quelque chose d'intermédiaire entre un empois et une solution. Pris à l'état frais, le produit ainsi obtenu est plus translucide que la masse originale; mais cela n'empêche qu'il ne révèle encore au microscope la présence de nombreux vestiges de grains gonflés et de débris granulaires.

Lorsque, tout en ne dépassant pas 125°, on prolonge la surchauffe pendant une demi-heure ou une heure, un empois chargé de 4 à 8 ou même 10 0/0 de fécule prend l'aspect d'une glycérine plus ou moins épaisse ou d'une gelée translucide, et les formes reconnaissables y deviennent très rares.

En poussant la température jusqu'aux environs de 150°, on obtient décidément une solution colloïdale, exempte d'éléments figurés.

Toutes les solutions de fécule, quel que soit leur degré d'achèvement, sont intégralement précipitables par une dose suffisante de sulfate de sodium ou d'ammonium, et leur *coagulum* est essen-

tiellement, ou même exclusivement, formé de granulations amorphes très colorables à l'iode.

Mais leur propriété la plus intéressante, c'est leur tendance à *la rétrogradation spontanée.* Les solutions les plus diluées, ne contenant que de 0,1 à 1 0/0 de fécule, sont très fluides et claires, et maintiennent leur quasi-limpidité pendant un temps très long. Mais les autres ne tardent guère à se troubler et forment, au bout de quelques heures ou de quelques jours, un trouble plus ou moins épais, au sein duquel on trouve bien souvent une abondance de globules transparents, comparables, au point de vue de leur taille, aux granules amylacés du riz ou même aux grains discoïdes du froment. Ce condensat globulaire, que l'on peut isoler en se basant sur la résistance qu'il oppose à l'action dissolvante des acides étendus (vers 100°), ou de l'extrait de malt (vers 55°), a été fort bien décrit par MM. Maquenne et Roux, et ses propriétés ne sont pas inconnues aux membres de la Société Chimique (1). On sait notamment que ce produit a reçu le nom d'*amidon artificiel*, et qu'il est considéré comme étant le représentant le plus pur de l'amylose, parce que les solutions qu'il forme avec l'eau surchauffée (150°) sont plus fortement colorables par l'iode, et plus nettement saccharifiables par la diastase, que des solutions équiconcentrées de fécule intégrale (1).

V. — Ainsi que l'a déjà fait remarquer M. Maquenne, *la tendance à rétrogradation* n'est pas le propre des solutions de fécule, mais *appartient aussi aux empois* (2). Or dans ceux-ci les grains sont nettement reconnaissables, et il est tout naturel que l'on cherche à tirer profit de cette circonstance, pour établir expérimentalement quelle est la partie de la matière amylacée qui est le plus sujette à la condensation régressive.

Disposant d'un *empois frais*, de concentration modérée (3), on peut vérifier tout d'abord que *les grains gonflés y sont rapidement et complètement liquéfiables par les ferments maltiques.*

Car 1°, lorsqu'à 20 cc. de cet empois on ajoute une vingtaine de gouttes d'un bon extrait de malt, on obtient bien vite une solution, qui ne renferme plus ni grains complets, ni fragments d'enveloppes, ni débris reconnaissables, et qui ne montre d'ailleurs aucune tendance à former un dépôt de quelque importance.

(1) Maquenne et Roux. *Bull. Soc. chim.*, t. **29**, p. 1218; t. **33**, p. 471 et 723; t. **35**, conférence du 6 juillet 1906.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. **29**, p. 1220, expérience I.

(3) 1 à 5 0/0 de fécule.

Et 2°, lorsqu'on étudie au microscope un mélange formé d'une goutte de l'empois et d'une goutte de l'extrait, on assiste *de visu* à la disparition des contours granulaires.

Le premier de ces essais dure à peine une heure, et l'autre ne prend pas plus de deux à trois minutes. Mais l'achèvement de l'expérience ne va pas avec la même célérité : il convient, en effet de mettre le restant de l'empois en glacière et de l'abandonner à l'influence du froid pendant une dizaine de jours.

Reprenant ensuite la série des observations, on remarque tout d'abord que l'empois est devenu plus mat et qu'il s'est quelque peu retiré sur lui-même, souvent avec une exsudation bien visible de liquide. Au microscope les grains se montrent plus ou moins rapetissés, contorsionnés et ratatinés. Mais l'altération la plus intéressante est d'ordre chimique : *une partie de la matière amylacée est devenue rétractaire à l'action liquéfiante des ferments maltiques.*

Lorsqu'à 20 cc. de l'empois vieilli (1) on ajoute une vingtaine de gouttes d'un bon extrait de malt et qu'on soumet à l'étude microscopique une série d'échantillons du mélange, pris à des temps convenablement espacés, on constate des choses dans le genre de celles-ci :

Après 20 minutes : il commence à se déposer un résidu insoluble, manifestement composé de parois granulaires. Ces dernières sont nettement reconnaissables, bien que déjà plus ou moins incomplètes, ou même déchiquetées.

Après 40 minutes : l'insoluble se dépose de plus en plus. Les formes granulaires sont encore nettes. Par l'iode elles prennent une teinte violacée ou rougeâtre.

Après une heure : le dépôt est déjà quelque peu tassé. Les formes granulaires se réduisent de plus en plus à l'état de calottes ouvertes, de lambeaux et de débris. La coloration par l'iode se fait comme ci-dessus.

Après 2 heures : on trouve encore toujours des fragments granulaires bien reconnaissables, à côté d'une abondance de petits débris.

Le lendemain : dépôt important au fond d'une liqueur non colorable par l'iode. Les fragments granulaires et les débris rougissent ou bleuissent encore par ce réactif, mais seulement en des points irrégulièrement distribués dans leur masse.

(1) Éventuellement dilué par un peu d'eau.

L'hiver dernier j'ai fait une douzaine d'expériences de ce genre, et les indications obtenues ont été constamment les mêmes. Dans l'empois fraichement préparé toute la masse des grains gonflés est très sensible à l'action des ferments maltiques, et rapidement liquéfiable ; mais dans l'empois vieilli la matière pariétale des grains fait preuve d'une grande force de résistance. *Pour autant qu'il s'agisse d'un empois proprement dit, et non surchauffé, la rétrogradation semble donc affecter de préférence la partie des grains où réside l'amylopectine.*

VI. — *Conclusions.* — Ainsi que cela résulte des investigations chimiques de M. Maquenne et de mes observations microscopiques, la fécule est formée d'au moins deux matières, dont l'une, qui a reçu le nom d'amylose, se trouve surtout dans la partie la plus interne des grains, tandis que l'autre, qui s'appelle amylopectine, est localisée de préférence dans les parois granulaires.

On peut admettre, avec M. Maquenne, que le produit de rétrogradation des solutions de fécule, faites à 150°, est de l'amylose à peu près pure. Mais il est démontré que la rétrogradation de l'empois, non surchauffé, affecte surtout la matière pariétale des grains gonflés, c'est-à-dire l'amylopectine.

L'établissement d'une distinction chimique entre l'amylose et l'amylopectine est fort sujette à caution. Ces deux matières pourraient bien n'être que des variétés, différemment condensées, d'une même substance.

Pour finir, j'ajouterai que je me propose d'étudier de plus près les propriétés de l'amylopectine rétrogradée.

N° 35. — Sur le dosage des faibles quantités d'oxyde de carbone dans l'air et les gaz de famées ; par MM. Daniel FLORENTIN et H. VANDENBERGHE.

(23.3.1921).

Tout le monde connaît le rôle néfaste de traces d'oxyde de carbone dans l'air et il apparaît que, déjà, une teneur de 1/1000 peut provoquer des accidents fort graves sinon mortels (1).

Or, comme l'ont montré divers auteurs (2) une foule de phénomènes ou d'appareils sont générateurs d'oxyde de carbone. Nous citerons en particulier les fuites accidentelles de gaz d'éclairage,

(1) Voir en particulier, M. Nicloux : L'intoxication par l'oxyde de carbone (*Revue d'Hygiène et de Police sanitaire*, 1914, t. 36, p. 771).

(2) Voir par exemple E. Kohn-Abrest, *Ann. des Falsifications*, 1914, p. 292.

les radiateurs à gaz à dégagement libre, les poêles à combustion lente dans le cas d'un mauvais tirage des cheminées, les moteurs à combustion interne (moteurs à gaz, à essence, moteurs Diesel, etc.), l'explosion ou l'inflammation des explosifs et des poudres. Ajoutons qu'au point de vue purement technique il est fort intéressant, pour les calculs de rendement thermique ou mécanique, de connaître, avec une précision suffisante, la teneur en oxyde de carbone des gaz brûlés s'échappant des appareils de chauffage et des moteurs à combustion interne.

Ayant été appelés à étudier les gaz brûlés d'un grand nombre d'appareils de chauffage, ainsi que l'air de chambres expérimentales, nous avons été à même de nous livrer à une étude approfondie des méthodes de dosage de l'oxyde de carbone qui, comme nous l'avons constaté, sont somme toute assez délicates.

Rappelons que le dosage de l'oxyde de carbone à doses relativement massives ne présente pas de difficultés expérimentales sérieuses. On parvient très facilement à doser, à l'aide des méthodes classiques (chlorure cuivreux ammoniacal et pipette de Doyère, grisoumètre, etc.) et avec une exactitude suffisante les quantités d'oxyde de carbone de l'ordre de 2 0/0 et plus. Par contre il est plus délicat de doser les quantités inférieures à ce chiffre et jusqu'au 1/100.000.

Cependant ce dosage présente, au point de vue de l'hygiène surtout, la plus grande importance.

Deux méthodes ont été appliquées. L'une, basée sur l'oxydation de l'oxyde de carbone par l'anhydride iodique, avec mise en liberté d'iode :

$$I^2O^5 + 5CO = I^2 + 5CO^2$$

a été étudiée par A. Gautier (1), mais surtout par M. Nicloux (2) qui, de tous les auteurs, a le mieux précisé le mode opératoire. Malheureusement cette méthode n'est pas spécifique.

L'autre méthode par contre est absolument spécifique. Elle est basée sur le fait que l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques de l'hémoglobine oxycarbonée est d'autant plus rapide que la teneur du gaz en CO est plus grande, sans toutefois qu'il y ait entre eux proportionnalité exacte. Cette méthode a été étudiée par Ogier et Kohn-Abrest (3).

(1) *C. R.*, t. **126**, p. 793, 931 et 1299.
(2) *Ann. de Ch. et Phys.*, (7), t. **14**, p. 565.
(3) *Ann. de Chimie anal.*, 1908, p. 169 et 218.

Nous allons résumer brièvement nos observations concernant ces deux méthodes.

Méthode à l'acide iodique. — Le premier inconvénient de cette méthode est son manque de spécificité et, si dans le cas d'un mélange d'air et de gaz d'éclairage, on peut encore, jusqu'à un certain point, l'utiliser, elle devient tout à fait impraticable dans le cas des gaz de fumées qui parfois renferment les corps organiques les plus divers (dérivés éthyléniques, acroléine, acétone, alcool méthylique, etc.). Au surplus il importe de tenir compte des points suivants :

1° L'anhydride iodique commercial doit être purifié; on y parvient aisément en le dissolvant dans l'eau, en décantant s'il y a lieu la solution, puis en concentrant celle-ci, d'abord au bain-marie puis au bain de sable à 150°. Le produit sec doit être pulvérisé, puis chauffé dans un courant d'air sec à 200-210°.

Il y a généralement à ce moment émission d'une forte quantité d'iode provenant d'occlusion et aussi très souvent de la décomposition d'une certaine quantité d'oxyde I^2O^4 (1). Un tube bien préparé, chauffé à 150° pendant 2 heures ne doit pas donner plus de 1/100 de milligr. d'iode;

2° L'appareil ne doit renfermer, de préférence, ni coton de verre, ni amiante, car ces substances fixent de petites quantités d'iode;

3° L'appareil ne doit comporter aucun joint direct avec caoutchouc entre le tube à I^2O^5 et le barboteur. On peut y arriver aisément, sans rodage, en amincissant l'extrémité d'un des tubes et en évasant l'autre, un raccord en caoutchouc coiffant le tout;

4° La teneur en oxyde de carbone ne saurait, pour une opération rapide, être supérieure à 1/1000, car au delà l'iode se dépose dans les parties froides de l'appareil sous forme de paillettes microscopiques, qui sont très difficiles à chasser, si l'on ne prend soin de chauffer modérément un certain temps l'appareil entier pendant la purge;

5° Il faut tenir compte du fait que la réaction d'oxydation est assez lente; on accroit sa vitesse en élevant la température et, dans la pratique courante, il est bon d'opérer à 140-150°. Même à cette température on n'obtient une oxydation complète qu'en utilisant une colonne de I^2O^5 finement pulvérisé de 20 cm. dans un tube de 12 mm. de diamètre, avec un débit gazeux de 700 à 800 cc. à l'heure.

Nous avons constaté avec surprise que les appareils tels que

(1) Voir aussi pour cette préparation M. Nicloux, *C. R.*, t. 154, p. 1166.

ceux de Lévy et Pécoul (1), de Goutal (2), dans lesquels l'acide iodique n'est chauffé qu'à 80° et même 75°, laissaient passer une fraction importante de l'oxyde de carbone sans l'oxyder. Voici, à titre d'exemple, les résultats d'une mesure effectuée avec un tube de Goutal chauffé à 75-80° :

Teneur initiale de l'air en CO (en 100.000e).	Teneur de l'air en CO après passage.
42	16
25	11

L'oxyde de carbone résiduaire a été dosé à l'aide de la méthode au sang que nous décrirons plus loin.

Nos conclusions sont qu'on ne saurait s'écarter de la technique indiquée par Nicloux.

On devra utiliser un tube en U bien propre de 10 à 12 mm. de diamètre contenant 40 gr. de I^2O^5 purifié et pulvérisé, de telle sorte que la longueur totale de la colonne atteigne 20 cm. environ. Il est préférable de ne pas introduire de tampons de coton de verre ou d'amiante. Le tube sera placé dans un bécher rempli de paraffine chauffée à 150°. Le mélange gazeux à analyser sera placé dans un flacon à 2 tubulures, relié à un vase de Mariotte, de façon à disposer d'une pression de 30 à 40 cm. d'eau; on peut intercaler sur le trajet du gaz un petit tube à chlorure de calcium. Le tube à I^2O^5 sera relié par le joint indiqué plus haut à un barboteur et celui-ci à un aspirateur destiné à faciliter le passage du gaz, car la colonne de I^2O^5 offre une grande résistance (10 à 12 cm. d'eau environ). Le barboteur peut contenir soit de la soude pure diluée, soit du chloroforme. Rappelons qu'on dose l'iode dégagé colorimétriquement et par comparaison à l'aide d'une solution de KI contenant $0^{mgr},1$ de ce sel par cc. On ne peut songer, en effet, pour de si faibles quantités de CO, à doser le CO^2 formé, qui serait peut-être plus spécifique, car il est très difficile, d'une part, de retenir intégralement CO^2 contenu dans l'air et, d'autre part, de doser avec précision des traces de CO^2.

Dans le cas où l'on utilise directement le chloroforme il y a lieu de tenir compte du fait que $CHCl^3$ est oxydé par le courant d'air avec formation de CO. Desgrez (3) puis Nicloux (4) ont montré

(1) *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 98.
(2) *Ann. de Chimie anal.*, 1910, p. 1.
(3) *C. R.*, 1897, t. **75**, p. 780; 1898, t. **76**, p. 758.
(4) *Ibid.*, 1910, t. **150**, p. 1260 et 1777.

que, sous l'action des alcalis ou de l'eau alcaline, le $CHCl^3$, qui peut être considéré comme l'éther chlorhydrique de l'acide orthoformique, s'hydrolysait suivant l'équation :

$$H\text{-}C{\equiv}Cl^3 + 3\,H\text{-}OH = H\text{-}C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3\,HCl$$

$$H\text{-}C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} = 2\,H^2O + CO$$

Or il semble que l'eau ou sa vapeur soient capables de produire cette réaction à un très faible degré ; cependant il est probable que cette production de CO est due, en majeure partie, à une *oxydation*, car le phénomène est fort réduit lorsqu'on utilise une atmosphère d'azote au lieu d'air.

Nous avons résumé dans les tableaux ci-dessous nos essais principaux qui montrent l'influence de la vitesse du courant gazeux ainsi que celle de la température :

Tube n° 1.

Longueur de la colonne de I^2O^5	176^{mm}
Diamètre	12,5
Poids de I^2O^5	36^{gr}

Ne contient ni coton de verre, ni amiante.

Tube n° 2.

Longueur de la colonne de I^2O^5	153^{mm}
Diamètre	12,5
Poids de I^2O^5	30^{gr}

Contient dans chaque branche un petit tampon de coton de verre.

Tube n° 3.

Longueur de la colonne de I^2O^5	230^{mm}
Diamètre	12,5
Poids de I^2O^5	36^{gr}

Ne contient pas de coton de verre.

Les acides iodiques utilisés provenaient soit du commerce, soit de notre fabrication (oxydation de I^2 par l'acide nitrique concentré) :

N° du tube.	Température du bain.	Vitesse (en cc. par heure).	Teneur en CO de l'air (en 100.000°).	CO résiduaire (en 100.000°).	CO oxydé 0/0.	Observations.
1	85°	866	91	85	7	Influence de la température.
	105-107°	956	20	17,8	11	
	107-110°	845	13	11	15	
	120°	773	92	13	86	
1	150°	1600	92	9	90	Influence de la vitesse.
	150°	971	13	0	100	
	150°	873	13	0	100	
	150°	440	95	0	100	
	150°	330	92	0	100	
3	80-85°	1480	20	20	0	Ce tube n'oxyde que fort imparfaitement CO, même à 150°.
	150-155°	948	20	13	35	
	150-155°	880	20	13	35	
2	70-80°	810	91	18	80	Ce tube fonctionne d'une façon satisfaisante à partir de 100°.
	80-81°	806	10	0	100	
	80-85°	1070	92	0	100	
	75-80°	985	20	0	100	

L'examen de ce tableau montre que le tube n° 3 est à rejeter, bien qu'il semble *a priori* fort semblable aux deux autres; le tube n° 1 ne fonctionne bien qu'à 150° et avec des vitesses ne dépassant pas 1 litre à l'heure; quant au tube n° 2, sauf à basse température, il oxyde parfaitement CO. D'après ces résultats, il ne serait pas impossible que la réaction d'oxydation soit sous la dépendance de la nature physique de I^2O^5 ou encore puisse être catalysée par la présence de substances indéterminées.

Température du bain.	Vitesse (en cc. par heure).	Teneur en CO (en 100.000°).	CO résiduaire.	CO obtenu par titrage.	Nature de la solution du barboteur.	Méthode au sang.
150°	630	20	—	20,5	$CHCl^3$	20
150°	548	20	—	20,2	$CHCl^3$	20
150°	635	20	0	21,7	KOH	20
150°	850	5,75	0	5,55	KOH	5,75
150°	713	2,5	—	2,2	KOH	2,5

Quoi qu'il en soit, il est toujours prudent de s'assurer que le tube en expérience oxyde convenablement CO. Au surplus le tube n° 2, utilisé avec les précautions énoncées plus haut, nous a fourni d'excellents résultats ainsi qu'en témoignent les résultats ci-dessus.

Méthode au sang. — La technique à suivre est celle indiquée par Ogier et Kohn-Abrest. Nous allons la rappeler brièvement. On fait barboter lentement le gaz privé d'oxygène dans une solution de sang de cobaye défibriné au 1/100, ou d'hémoglobine d'une teneur équivalente placée, dans un tube de Winkler à 3 spires, muni à sa partie inférieure d'un petit robinet destiné à prélever les échantillons de sang à examiner au spectroscope.

Le gaz est aisément privé d'oxygène par agitation avec une solution concentrée et sodique d'hydrosulfite de soude. Il est commode de placer le gaz dans un flacon de 1500 ou 2000 cc. parfois même de 3000, muni à sa partie supérieure d'un bouchon rodé supportant 2 tubes, dont l'un descend au fond du flaçon ; ces 2 tubes doivent être munis d'un robinet. On gradue soi-même ces flacons de 50 en 50 cc. On peut d'ailleurs utiliser également un flacon ordinaire muni d'un bouchon de caoutchouc à 2 trous laissant passer 2 tubes, et les robinets peuvent être remplacés par 2 pinces de Mohr fixées sur un tuyau de caoutchouc.

L'examen spectroscopique du sang peut être fait à l'aide d'un spectroscope quelconque, en particulier à l'aide d'un petit appareil à vision directe. Le sang est placé dans une petite cuve rectangulaire de $10 \times 5 \times 10$ mm. possédant un couvercle rodé ; à l'extrême rigueur on peut utiliser un petit tube à essais, à fond plat, que l'on fabrique soi-même avec un tube en verre mince de 6 mm. environ de diamètre.

La solution de sang peut être conservée assez longtemps en l'additionnant de 2 0/0 de fluorure de sodium ou de borax. Comme nous l'avons dit on peut utiliser aussi des hémoglobines commerciales, vendues comme produit pharmaceutique (en particulier nous avons utilisé l'hémoglobine Byla) mais il est nécessaire de déterminer au préalable, par tâtonnement, la dilution convenable pour obtenir des solutions équivalentes à celle d'un sang de cobaye étendu au 1/100, la concentration en hémoglobine, ainsi que nous le montrerons, affectant les résultats.

Voici comment on procède au dosage :

L'air ou le gaz est aspiré dans le flacon gradué, préalablement rempli d'eau, en munissant l'extrémité du tube plongeant au fond du flacon d'uu long tuyau de caoutchouc faisant siphon. Ne laisser

que très peu d'eau dans le flacon et s'arranger pour qu'il y règne une légère dépression. Grâce à celle-ci on introduit dans le flacon la solution d'hydrosulfite de soude (20 gr. de sel, 20 cc. de soude à 36° B^{e} et 80-100 cc. d'eau pour un flacon de 1500 cc.) puis on agite vigoureusement à plusieurs reprises. Ceci fait, on réunit l'extrémité du tube plongeant à une fontaine surélevée, transformée en vase de Mariotte, et l'autre tube au tube de Winkler, dans lequel on a introduit 20 cc. de solution sanguine. Quand le flacon est en pression on lit le volume du gaz puis, ouvrant avec précaution le robinet du tube d'évacuation, on fait barboter le gaz à la vitesse de 600 cc. environ par heure. Si le gaz contient du CO le sang change de teinte ; de temps à autre on prélève dans la petite cuve quelques gouttes de sang que l'on additionne de 1 ou 2 gouttes de AmSH ; on agite et, après 2 ou 3 minutes, on examine au spectroscope (1). Quand l'hémoglobine commence à se transformer en hémoglobine oxycarbonée au lieu d'une bande noire diffuse, comprise entre 0,594 et 0,534 μ, apparaissent 2 bandes d'absorption pour lesquelles $\lambda = 0,582-0,560\,\mu$, et 0,549 et 0,522 μ. Avec un peu d'habitude on pressent leur apparition par le fait que la bande diffuse s'éclaircit en son milieu. Dans nos essais nous nous arrêtons dès que les bandes d'absorption apparaissent avec une netteté suffisante, sans pousser au delà. Il y a évidemment une petite difficulté opératoire qui demande un léger apprentissage de l'œil, mais nous avons constaté qu'en pratique différents observateurs, même peu entrainés, trouvaient des résultats à peu près identiques. Nous avons constaté que la première apparition des bandes de l'hémoglobine oxycarbonée correspondait à une transformation d'environ 25 0/0 de l'hémoglobine et que la visibilité des 2 bandes devenait parfaite quand 33 0/0 de l'hémoglobine était transformé en hémoglobine oxycarbonée.

On lit le volume de gaz qui correspond à l'apparition des bandes. Généralement nous nous dispensons de faire aucune correction de température et de pression ; mais on peut aisément faire les corrections de pression en ne lisant les volumes gazeux qu'après les avoir ramenés à la pression ordinaire (2), sensiblement constante au cours d'une opération. Nous avons déterminé dans un grand nombre d'essais les volumes gazeux nécessaires pour

(1) On a évidemment avantage à examiner les cuves rectangulaires suivan. leur plus grande longueur.

(2) En équilibrant le niveau d'eau dans le flacon par rapport à un plan d'eau extérieur auquel on le réunit par l'intermédiaire du tube plongeant et d'un tube de caoutchouc rempli d'eau.

amener l'apparition des bandes avec de l'air contenant des teneurs en CO comprises entre 1/1000 et 1/100000; ces chiffres nous ont servi à tracer une courbe que nous avons rectifiée légèrement afin de corriger les erreurs expérimentales (1); cette courbe nous a permis de déterminer l'échelle ci-dessous :

Volume de l'air privé d'oxygène (en cc.).	Teneur en CO de l'air initial (en 100.000e).	Volume de l'air privé d'oxygène (en cc.).	Teneur en CO de l'air initial (en 100.000e).
90	100,0	550	6,75
100	83,3	600	6,05
125	60,6	650	4,42
150	45,0	700	3,92
175	33,3	800	5,45
200	25,0	900	3,20
225	20,0	1000	3,09
250	17,8	1100	2,70
300	13,3	1200	2,32
350	10,6	1300	2,00
400	8,77	1500	1,60
450	7,58	1800	1,25
500	6,54	2000	1,07
		2200	1,00

Plusieurs chiffres de ce tableau ont été vérifiés, ainsi que nous l'avons vu, à l'aide de la méthode à l'acide iodique. Un flacon de 1500 cc. est donc suffisant pour retrouver 2,3/100000 de CO et un flacon de 2000 cc. permet de retrouver encore 1,5/100000. Pour arriver à évaluer le 1/100000 un flacon de 3 à 4 litres est nécessaire.

Peut-être peut-on évaluer des doses encore plus faibles, mais alors l'apparition des bandes est extrêmement lente. L'examen des chiffres de ce tableau montre que cette méthode est particulièrement commode pour doser des quantités de CO comprises entre 50 et 2/100000. Pour des teneurs supérieures à 1/1000 elle ne présente plus aucune sensibilité et dans ce cas il est nécessaire de diluer au préalable le gaz à analyser à l'aide d'air pur.

Nous recommandons d'ailleurs à tout laboratoire qui voudrait utiliser couramment cette méthode de vérifier lui-même au moins

(1) Cette courbe n'est pas régulière; elle présente une convexité correspondant à un maximum de sensibilité pour des teneurs en CO voisines de 3/100.000.

quelques-uns des chiffres de l'échelle ci-dessus. A ce propos nous attirons l'attention sur la nécessité qu'il y a à préparer les mélanges d'air et de CO au moment même de leur emploi, car, au contact de l'eau, la teneur en CO de tels mélanges baisse rapidement. De même dans l'analyse d'air ou de gaz de fumées on devra éviter un contact prolongé des gaz avec l'eau.

Voici quelques essais qui montrent l'influence de la concentration en hémoglobine :

Teneur de la solution sanguine.	Volume de gaz privé d'oxygène amenant l'apparition des bandes (en cc.).	Teneur correspondante en CO (en 100.000e).
1 %	200	25
0,5	200 (douteux)	25
	220 (net)	20,8
1,5	220	20,8

Voici d'autre part quelle est l'influence de la vitesse du courant gazeux :

Vitesse en cc. par heure.	Volume de gaz privé d'oxygène amenant l'apparition des bandes (en cc.).	Teneur correspondante en CO (en 100.000e).
550	200	25
950	225	20
275	175	33,3

Dans de nombreuses analyses de gaz de fumées provenant d'appareils et des combustibles les plus variés tels que la sciure de bois, le lignite, etc., cette méthode nous a fourni des résultats absolument constants (erreur maximum 10 0/0) et nous considérons qu'elle est tout à fait à recommander pour la recherche et le dosage des *faibles quantités* de CO dans les gaz de fumées et d'échappement de moteurs.

La méthode à l'acide iodique, par contre, nous a fourni avec ces mêmes gaz des résultats le plus souvent erronés, par suite de la présence de gaz ou de vapeurs diverses agissant sur I^2O^5. C'est ainsi que lors de l'analyse des fumées d'un calorifère à bois nous avons constaté la formation d'iodoforme dans le tube absorbant à

soude, provoquée évidemment par la présence d'une petite quantité de vapeurs d'acétone ayant échappé à l'oxydation. M. C. Teague a constaté (1) des anomalies du même ordre dans l'étude des gaz d'échappement d'un moteur, par suite de l'action des carbures incomplets, et même du pentane et de l'hexane, sur I^2O^5 ; c'est pourquoi il recommande la condensation préalable des vapeurs de gazoline à l'aide de l'air liquide, ce qui nécessite un dispositif qui complique singulièrement l'appareil et rend cette méthode onéreuse.

En résumé la méthode à l'acide iodique, convenablement employée, peut donner des résultats corrects dans le cas où l'air ne renferme à côté de CO que du méthane et encore est-il nécessaire qu'elle soit soumise à un contrôle fréquent. Par contre, quand il s'agit de gaz de fumées dans lesquels il peut exister une certaine quantité de gaz ou de vapeurs indéterminées, il est préférable d'utiliser la méthode au sang.

BIBLIOGRAPHIE

La Chimie et la Guerre. — Science et Avenir, par **Ch. MOUREU**, Membre de l'Institut, Professeur au Collège de France, 1 vol. in-12, de 384 p. — Prix : 10 fr. net. — Paris, Masson et Cie.

Les chimistes français sauront gré à M. Moureu du grand devoir patriotique qu'il a accompli en écrivant son beau livre sur *la Chimie et la Guerre*.

Après la dure et lourde tâche qui, pendant quatre longues années, a absorbé tous les efforts et concentré toute l'attention de nos chimistes et de nos industriels, il restait à remplir une autre tâche, sans doute plus légère mais bien ardue encore, celle d'écrire l'histoire de la Chimie française pendant cette période héroïque et d'en dégager toutes les leçons et tous les enseignements. Une telle tâche s'imposait, non pas seulement pour instruire les générations futures sur les causes de notre victoire et sur les ressources de notre génie national, mais plus encore, peut-être, pour éclairer les générations présentes sur les problèmes urgents qui se posent devant notre pensée ou s'offrent à

(1) *J. Ind. and Eng. Ch.*, vol. 12, 1920, p. 964.

notre activité, soit qu'il s'agisse de fixer les devoirs et les responsabilités des chimistes dans la France de demain, soit qu'il s'agisse, en vue de cette action, de préparer et de former l'esprit public, aussi bien chez les gouvernants que chez les gouvernés.

Telle est l'œuvre difficile mais bien passionnante que M. Moureu, remettant à plus tard toute préoccupation de recherches de laboratoire, a tenu à entreprendre sans délai, dès la cessation des hostilités, et qu'il a su conduire, avec le plus grand succès, à sa parfaite réalisation.

L'ouvrage de M. Moureu comprend quatre parties :

I. La Chimie française et les problèmes de la guerre ;

II. La Chimie allemande et les problèmes de la guerre ;

III. La Chimie et les leçons de la guerre ;

IV. Éléments et conditions de la grandeur nationale. — La science et l'avenir.

Les deux premières parties constituent un document des plus précieux pour fixer la situation respective des industries française et allemande avant et pendant la guerre. De cette longue étude qui touche à toutes les industries et aux substances les plus diverses, il se dégage une notion très nette du rôle immense joué par la Chimie dans tous les compartiments de l'activité guerrière. Enfin, par sa documentation sommaire mais sûre, ainsi que par ses vues d'ensemble sur les problèmes industriels, le livre de M. Moureu mérite d'être consulté attentivement par tous ceux qui s'intéressent à l'industrie chimique.

La troisième partie de ce livre contient un exposé complet des diverses conclusions que nous imposent, pour l'avenir, les leçons de la guerre. Une des principales préoccupations de M. Moureu concerne la question du recrutement des chimistes qu'il considère, à juste titre, comme une question vitale. Les chimistes allemands ont bien compris, eux aussi, toute l'importance de ce problème et, dans leur dernier Congrès, ils ont adjuré leurs collègues de ne pas céder à l'appât du gain en s'expatriant dans les pays à change favorable. C'est en effet un devoir urgent, pour notre pays, d'organiser un recrutement des chimistes aussi large que possible et, pour nos industriels, d'assurer à ceux-ci des débouchés sûrs et nombreux. Chaque industrie, quelque éloignés qu'apparaissent à première vue ses rapports avec la Chimie, devrait posséder un chimiste car, plus que jamais, « la Chimie est au fond de tout et rien ne lui échappe » (Duclaux).

De même, les écoles spéciales, groupées ou coordonnées, mériteraient d'être réorganisées pour réaliser des enseignements plus

homogènes et pour recevoir un plus grand nombre d'élèves. D'autre part, le recrutement des professeurs devra être l'objet de l'attention particulière des pouvoirs publics à qui il appartient d'assurer aux savants tout à la fois des moyens d'existence suffisants et de larges moyens de travail.

Tout un chapitre est finalement consacré aux importantes questions de bibliographie scientifique qui intéressent tout spécialement notre Société chimique, puisque, depuis sa fondation, celle-ci a consacré la partie la plus importante de son *Bulletin* à l'analyse des travaux parus dans le monde entier.

Dans la dernière partie de son ouvrage, M. Moureu, quittant le terrain des réalisations concrètes, s'élève vers des régions plus abstraites et nous expose ses vues d'ensemble sur les principaux problèmes scientifiques.

Après avoir analysé les facteurs généraux dont dépendent la grandeur et la prospérité d'une nation, il nous montre le rôle de la science dans la société moderne et il synthétise ses idées dans cet aphorisme ciselé au burin et si rigoureusement véridique : Science est Puissance.

Les chimistes français ne manqueront pas de méditer et de mettre en pratique ces préceptes d'énergie formulés par l'un des plus qualifiés parmi les leurs. Pour ma part, je souhaite que l'action en vue de laquelle le livre de M. Moureu a été conçu et écrit, ne se limite pas exclusivement au monde chimique, mais qu'elle s'exerce également sur toutes les catégories de savants et même sur toutes les classes de la nation. M. TIFFENEAU.

SUR L'EMPLOI DES INDICATEURS COLORÉS EN ACIDIMÉTRIE ET EN ALCALIMÉTRIE

Conférence faite devant la Société Chimique de France les vendredi 11 mars et 8 avril 1921.

Par M. V. AUGER

On nomme indicateurs d'acidité ou d'alcalinité, des matières colorées, naturelles ou artificielles, qui subissent une forte variation de coloration sous l'influence des acides ou des bases; cette variation ne dépend pas de la composition de ces derniers, mais de leur fonction acide ou basique, de sorte que nous devons en conclure que le changement de coloration est provoqué par les parties communes à tous les acides et à toutes les bases, c'est-à-dire par les ions H^+ et $(OH)^-$.

L'état neutre est défini par l'eau pure, qui contient à la température ordinaire environ 10^{-7} atomes-grammes de H^+ et 10^{-7} molécules-grammes de $(OH)^-$ au litre. La réaction d'équilibre de l'eau $K = \frac{H^+(OH)^-}{H^2O}$ exige que le produit des ions reste constant et égal à 10^{-14}.

Lorsque l'un des ions est en excès, la quantité de l'autre diminue pour que le produit reste constant; c'est ainsi que dans une solution normale (1) en ions H^+, contenant par conséquent 1 atome-gramme de H^+ au litre, la quantité de $(OH)^-$ sera réduite

(1) Une solution normale est celle qui met en réaction une valence gr. au litre. Faute d'accepter cette convention très simple et qui ne prête à aucune ambiguïté, beaucoup de chimistes français tombent dans des confusions d'autant plus regrettables qu'ils les font dans leur enseignement. C'est ainsi que nous

à 10^{-14} mol. gr. et inversement, une solution alcaline normale ne contiendra que 10^{-14} at. gr. de H^+. On voit que de l'une à l'autre de ces solutions, la quantité d'ions H^+ passe de

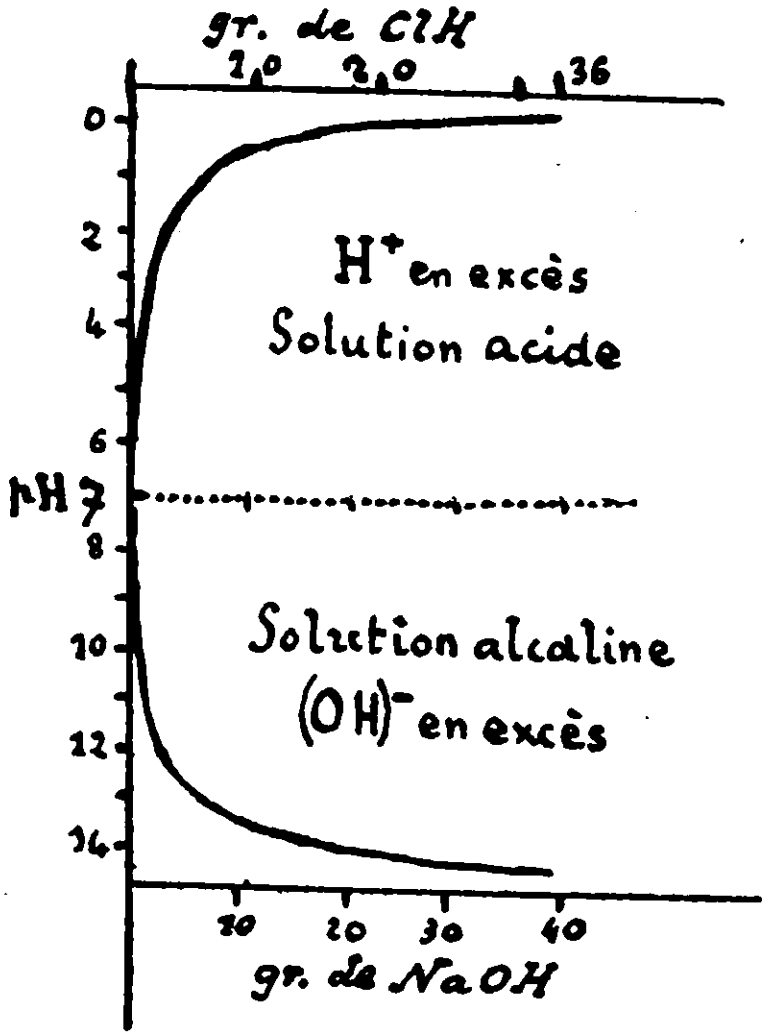


Fig. 1. — Variation de pH, en 1000 cc. d'eau, par addition de HCl ou de NaOH.

1 à 100.000.000.000, aussi pour éviter l'emploi de trop grands nombres et pour la commodité des calculs préfère-t-on noter la concentration des ions en écrivant l'inverse du logarithme de la concentration de H^+; ainsi pH 5 indiquera une solution acide de

avons noté les définitions suivantes données, à quelques pages de distance, dans un traité de chimie à l'usage des étudiants du PCN.

« On nomme *en principe* liqueur normale celle qui contient la molécule-gramme de substance dissoute dans un litre ».

« En acidimétrie et alcalimétrie, *on prend pour base* l'acidité ou la basicité gramme au litre ».

« On nomme *par convention spéciale*, liqueur normale de permanganate celle dont 100 cc. oxydent 1 gr. de fer ferreux ».

« On nomme normale, *par convention*, la solution décime d'hyposulfite de sodium ».

concentration H 10^{-5} au litre. *p*H 10, une solution alcaline de concentration (OH)10^{-4} mol. gr. au litre. Une solution normale en H+ sera notée *p*H 0; normale en (OH)$^{-}$ = *p*H 14. C'est ainsi que si, dans un litre d'eau, on ajoute successivement de l'acide chlorhydrique pur que nous supposons complètement ionisé en H+ et Cl− dans les proportions : $0^{mgr},036$; $0^{mgr},36$; $3^{mgr},6$; 36^{mgr}.; $0^{gr}.36$; $3^{gr}.6$ et enfin 36^{gr}, les concentrations successives de H+ deviennent : *p*H 6.5.4.3.2.1.0. et en même temps celles de (OH)− passent de *p*(OH) 7 au début de l'expérience à *p*(OH)8.9.10.11.12.13.14. Dans les titrages nous ajoutons avec la burette des quantités croissantes de réactif en proportion arithmétique, aussi est-il commode d'employer la notation suivante, où les réactifs sont notés en abscisses et les puissances de 10 en ordonnées (*fig.* 1).

Théorie des indicateurs.

Une explication très simple de la variation de couleur du tournesol, consiste à considérer la forme rouge comme celle d'un acide, l'azolithmine ou acide azolithmique, qui sous l'influence des alcalis fournit un azolithmate bleu. Comme le tournesol bleu devient rose avec des acides relativement faibles tel que l'acide acétique, on en conclut que l'acide du tournesol est encore plus faible, comparable à peu près à l'acide carbonique. Une explication analogue peut être donnée pour tous les colorants sensibles aux acides et aux alcalis, de sorte que, dès le début, on a adopté la définition suivante : *Un indicateur est une base ou un acide faible dont la couleur diffère de celle de son sel.*

Cherchant à serrer de plus près le phénomène, Ostwald, en 1891, a donné une définition qui semble, *a priori*, plus satisfaisante : *Un indicateur est une base ou un acide faible dont la couleur diffère de son cation ou de son anion.* Ce serait ainsi le phénomène de l'ionisation qui serait la cause déterminante du changement de couleur. Appliquant cette définition au *p*-nitrophénol, à l'héliantine et à la phtaléine du phénol, Ostwald considère ces composés comme acides faibles AH, et par conséquent très peu ionisés en solution neutre, mais qui fournissent des sels alcalins ionisés, suivant $AH + (OH)^{-} = A^{-} + H^{2}O$.

On a ainsi le tableau :

	AH	+ MeOH →	A^{-}	+ Me^{+} + $H^{2}O$
p-Nitrophénol.....	incolore		jaune	
Héliantine.....	rouge		jaune	
Phtaléine.....	incolore		rouge	

Cette interprétation fût adoptée sans discussion par tous, et reste encore celle que donnent les livres d'analyse les plus récents, tels que ceux de Treadwell ou de Classen; cependant les objections n'ont pas manqué, qui montrent qu'elle doit être abandonnée.

On remarquera tout d'abord que l'indicateur étant acide ou base faible n'est ionisé que dans une faible mesure suivant le schéma d'Ostwald; en effet le sel alcalin d'un acide faible subit une hydrolyse notable en solution très diluée, comme c'est le cas, car on emploie généralement une concentration 0,00001*n*. En outre, le virage s'effectuant avec un léger excès de réactif, la loi d'action de masse exige que la plus grande partie des sels dissous se trouve reconstituée dans la solution.

Les réactions sont exprimées par :

$$1^{\circ}\ AB \rightleftarrows A^{-} + B^{+} \qquad 2^{\circ}\ A^{-} + B^{+} + H^{2}O \rightleftarrows AH + B^{+} + (OH)^{-}$$

$$3^{\circ}\ AH + [B^{+} + (OH)^{-}\ (\text{en excès})] + B^{+} + (OH)^{-} \rightleftarrows AB + H^{2}O :$$

$$\text{l'équilibre}\ K_{sel} = \frac{A\,.\,B\,.}{(AB)}\ \text{devient}\ K_{sel} = \frac{A\,.\,(B + B)}{AB}$$

Vaillant, en étudiant le cas de la phtaléine du phénol, dont la constance d'ionisation fait un acide aussi faible que le phénol, soit $K = 10^{-10}$, a montré que la presque totalité du réactif était, en présence d'un très léger excès d'alcali, à l'état de phtaléinate et de phtaléine non ionisée.

Dans la démonstration précédente, pas plus que dans l'hypothèse d'Ostwald, on ne tient compte de la composition intime de l'indicateur; la conclusion à laquelle arrive Vaillant ne nous montre qu'une chose, c'est qu'Ostwald a tort, mais elle ne satisfait pas le chimiste, qui se demande : pourquoi la couleur de la base ou de l'acide diffère-t-elle de celle de son sel ?

C'est à cette question que répond la théorie chimique des indicateurs : elle tient compte naturellement du phénomène primitif, l'ionisation, et des équilibres qu'elle provoque dans un système tel que : acide faible + eau dont nous avons noté plus haut les équilibres.

On a d'abord, pour déblayer le terrain, cherché à résoudre la question : l'ionisation est-elle normalement un facteur de changement de couleur d'une substance ?

Sans répondre directement « oui », Ostwald a étayé sa théorie des indicateurs par de nombreux exemples de changement de couleur par ionisation, ce qui a pu faire croire que ce phénomène

était la règle. Or, c'est l'inverse qui a lieu, et une enquête portant sur un nombre considérable d'acides, de bases et de sels, dont on a étudié le spectre de l'infra-rouge à l'ultra-violet, a montré que lorsque l'ionisation est seule en cause, il n'y a jamais changement de coloration, et que les solutions suivent, par dilution, la loi de Beer.

Dans tous les exemples cités par Ostwald ou par ceux qui ont développé et interprété son hypothèse, on peut prouver qu'il y a : ou formation de complexes solvants ou autres (sels de cuivre, sels de cobalt), ou transformation tautomère (indicateurs organiques). La définition de l'indicateur coloré devient celle-ci : *C'est une substance qui subit un changement profond de constitution accompagné d'un changement de couleur, par la variation de concentration des ions H+ dans le milieu où elle est dissoute.*

Pour qu'un indicateur soit utilisable, ce changement doit être réversible, assez rapide pour ne pas occasionner de perte de temps à l'analyste, et aussi complet que possible pour une faible concentration des ions H+. Prenons comme exemples les deux indicateurs les plus répandus : l'héliantine et la phtaléine du phénol.

L'héliantine, considérée par Ostwald comme un acide mi-fort, se comporte en réalité, dans ses changements de couleur, comme une base.

Il est facile d'en faire la preuve : on utilise, au même titre que l'héliantine, le benzène-azo-diméthylaniline, qui ne possède que la fonction basique et fournit exactement les mêmes virages que l'héliantine.

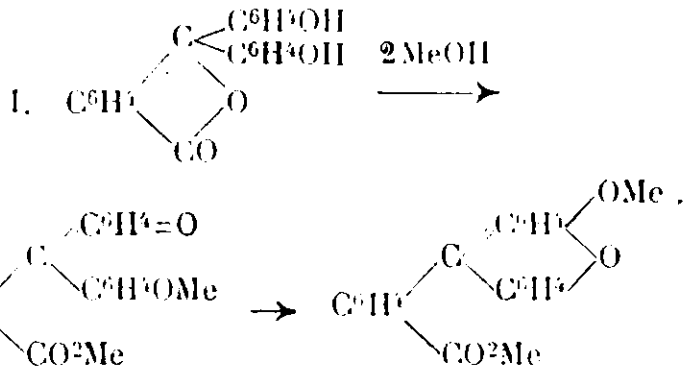
La théorie quinonique de Nietzki, développée par de nombreux chimistes et en particulier par Hautzsch, nous apprend que cette base existe tantôt sous la forme azoïde, $C^6H^5N=N.C^6H^4.N(CH^3)^2$, jaune orangée, en solution neutre ou alcaline, tantôt sous la forme quinoïde $C^6H^5.NH.N=C^6H^4=N\leqslant^{(CH^3)^2}_{Ac.}$ en solution acide. La solution contient alors le sel rouge de la base et l'anion de la même couleur. L'héliantine, à cause de son groupe sulfonique SO^3H, donne lieu à des équilibres plus compliqués, et l'on peut supposer dans la solution, au moment du passage de la couleur jaune-orangé au rose-violet, l'existence de huit formes différentes; celle qui prédomine dans la solution jaune, alcaline, est azoïde : $MeO^3S.C^6H^4.N=N.C^6H^4.N(CH^3)^2$; dans la solution rouge acide elle devient quinoïde, le groupement acide SO^3H servant à saturer le groupe basique, en formant un sel interne, $O^3S.C^6H^4.NH.N=C^6H^4=N=(CH^3)^2$.

dont l'existence a été prouvée par la diminution de conductibilité de la solution, provoquée par disparition des ions de la forme précédente.

L'action d'un acide sur l'héliantine est donc, tout d'abord, de saturer l'alcali fixé au groupe $R.SO^3$. L'acide libre $R.SO^3H$ vient former un sel interne avec le groupe aminé, et enfin celui-ci se transpose en quinone-imide.

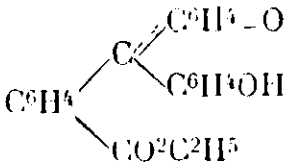
$$\begin{aligned} & MeO^3S.C^6H^4N:N.C^6H^4N(CH^3)^2 + H^+ \\ = & Me^+ + HO^3S.C^6H^4N=N.C^6H^4.N:(CH^3)^2 \\ \rightarrow & \underbrace{O^3S.C^6H^4NH.N:C^6H^4:N:(CH^3)^2} \end{aligned}$$

La phtaléine du phénol peut être considérée comme possédant l'acidité très faible correspondant au groupe phénolique, $K = 10^{-10}$, à l'état libre, en solution neutre ou acide. C'est une substance incolore possédant les fonctions de lactone et de phénol. En présence d'alcali, la forme quinone apparaît en même temps que se rompt la chaîne lactonique; mais les sels rouges formés ne contiennent pas seulement le groupe Me, mais deux; ce sont donc des quino-phénates :



La coloration provient certainement de la présence simultanée de la quinone et du phénate; en effet : Jackson (1894) a constaté que la quinone, mélangée avec une solution de phénate de sodium, fournit un composé $OC^6H^4O,2C^6H^5ONa$, possédant une superbe coloration bleue.

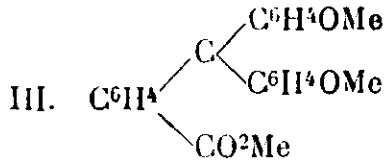
Si, d'autre part, on éthérefie la phtaléine au groupe carboxylé, on obtient un composé :



jaune pâle, qui passe au bleu profond par saponification avec 1 molécule d'alcali. On peut imaginer plusieurs schémas pour

exprimer la formation du quino-phénolate; un des plus simples semble être celui que nous avons noté plus haut, en II.

Enfin, la phtaléine du phénol, laissée en contact avec un excès d'alcali, perd peu à peu sa coloration rouge, et la solution devient incolore. On admet qu'une 3e molécule d'alcali rompt le groupe quino-phénolate, et qu'il se forme le sel tribasique et son anion :



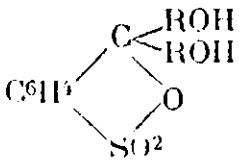
avec rétablissement des deux groupements phénoliques primitifs.

Dans les meilleures conditions de travail il y a en solution un équilibre entre les formes II et III, sans que jamais la forme II dépasse la proportion de 45 0/0 du total.

Pour être complet nous citerons en outre la phtaléine du thymol et celle de l'α-naphtol qui ont été employées concurremment à celle du phénol, et nous étudierons un groupe tout à fait semblable aux phtaléines, les sulfone-phtaléines, dans lesquelles le carboxyle CO est remplacé par SO^2.

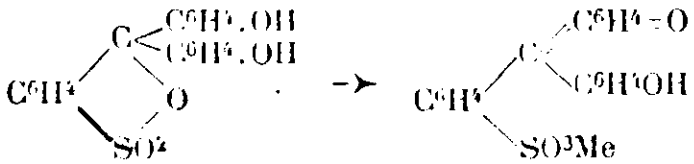
Sulfuréines ou sulfone-phtaléines.

Dans le courant de ces quatre dernières années, les chimistes américains ont étudié d'une façon systématique l'utilisation, comme indicateurs colorimétriques, d'un groupe de phtaléines du type :



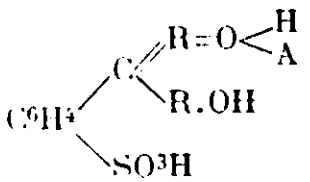
obtenues par condensation de 2 molécules d'un phénol avec une molécule d'anhydride *o*-sulfobenzoïque. Leurs équilibres sont un peu différents de ceux des phtaléines ordinaires, en ce sens que la forme incolore III n'existe pas, de sorte qu'en présence d'excès d'alcali la coloration ne faiblit pas et atteint pratiquement 100 0/0, et que, d'autre part, la forme I, incolore, passe facilement à la forme quinone, jaune (dont on ne connaît que les éthers, parmi les phtaléines vraies).

Ex :



En pratique, ces phtaléines sont des indicateurs bicolores, jaunes en solution acide, rouges ou bleus en solution alcaline.

La thymo-sulfone-phtaléine peut même être utilisée comme indicateur tricolore, car outre le virage bleu vers pH 9, et jaune en solution neutre, elle offre une coloration cerise vers pH 2 par suite de la formation d'un sel d'oxonium du type :



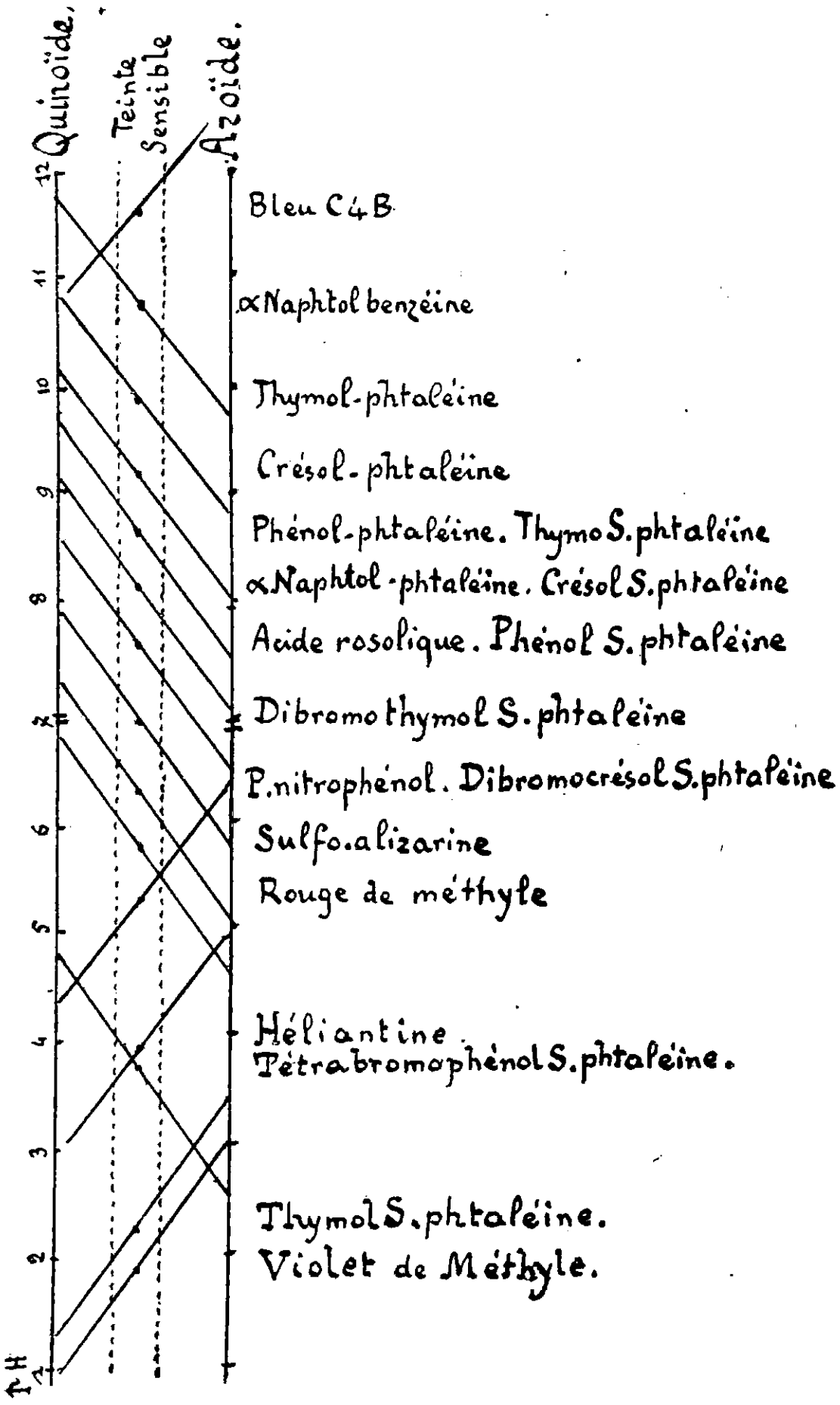
Outre le composé phénolique, on a étudié celui qui provient de l'*o*-crésol et du thymol; de plus, par l'introduction de deux ou quatre atomes de brome dans les molécules phénoliques, on peut augmenter l'acidité de façon à obtenir toute une gamme d'indicateurs, comme le montre la figure 2.

En introduisant 4 groupes nitrés dans la phénol-sulfone-phtaléine, on peut même obtenir un acide fort, qui se dissout dans l'eau sous la forme quinonique rouge, et ne se décolore qu'en présence d'acides concentrés; la tétrabromo-phénol-phtaléine, bien que moins acide, est bleue en solution aqueuse et ne vire au jaune qu'avec pH 3,3; elle possède ainsi la même constante de dissociation que l'héliantine.

En résumé, nous sommes actuellement en possession d'une vingtaine de bons indicateurs d'origine végétale, tournesol, teinture de violette, extrait de chou rouge etc., ou animale, teinture de cochenille, et d'environ 30 substances colorées pures, obtenues artificiellement, et dont les virages s'égaillent entre pH 1 et pH 13.

La figure 2 donnera une idée de la gamme des virages qui peuvent être obtenus aux différentes concentrations de H^+ avec des indicateurs dont la composition chimique est bien connue, et dont les variations de nuance ont été suivies de près. On remarquera que, du début à la fin d'un virage, le rapport des ions H est à peu près constant et d'environ 1 : 30, soit pHn à $pH(n+1,5)$. Si l'on cherche l'intervalle de concentrations pour lequel la variation de teinte est nettement sensible à l'œil, en s'aidant par la comparaison avec une solution contenant l'indicateur amené à sa teinte sensible, on constate qu'on peut discerner les différences de pHn à $pH(n+0,5)$ ce qui équivaut à peu près à la variation de concentration d'H^+ de 1 à 3.

Si on se reporte à la figure 1, on voit qu'aux environs du point neutre, cette variation de H^+, se produit avec d'infimes quantités


Quinoïde.
Teinte Sensible
Azoïde.
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
pH
Bleu C4B
αNaphtol benzéine
Thymol-phtaléine
Crésol-phtaléine
Phénol-phtaléine. Thymo S. phtaléine
αNaphtol-phtaléine. Crésol S. phtaléine
Acide rosolique. Phénol S. phtaléine
Dibromothymol S. phtaléine
P. nitrophénol. Dibromocrésol S. phtaléine
Sulfo. alizarine
Rouge de méthyle
Héliantine
Tétrabromophénol S. phtaléine.
Thymol S. phtaléine.
Violet de Méthyle.

de réactif, mais à mesure qu'on s'en éloigne, le passage de la concentration 1 à 3 n'a lieu qu'au prix d'addition de réactif croissant en proportion géométrique, de sorte que *plus le point de virage*

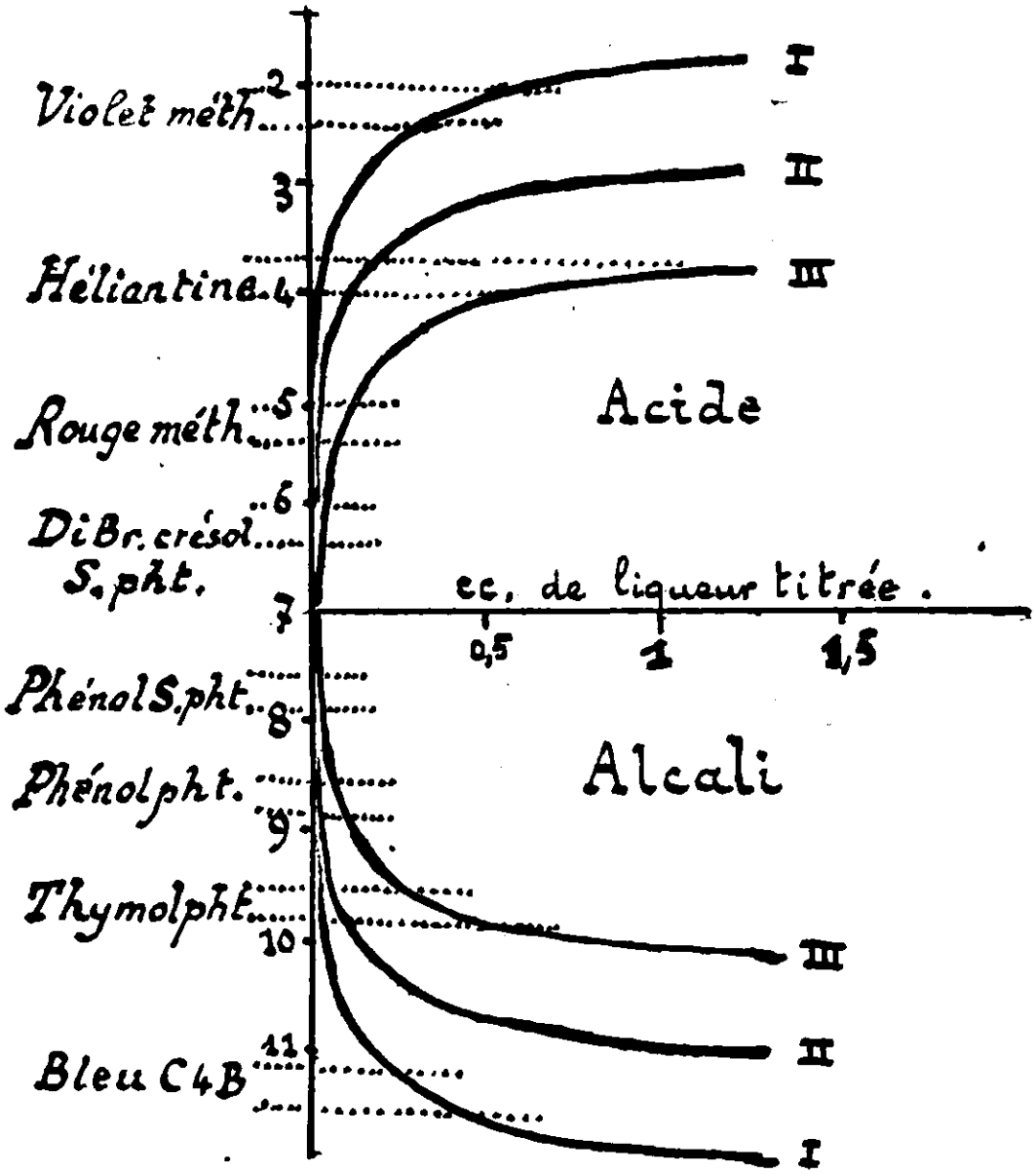


Fig. 3. — Volumes de liqueur titrée nécessaires pour effectuer un virage sensible avec quelques indicateurs.

Volume total de solution : 100 cc.
Courbe I, sol. n; II, sol. 0,1 n; III, sol. 0,01 n.

moyen de l'indicateur est éloigné de pH 7, *moins l'indicateur est sensible;* cette propriété des indicateurs a une conséquence très grave pour l'analyse titrimétrique.

Reportons-nous à la courbe I (*fig.* 3) tracée pour l'emploi de 100cc. de solution, nous voyons que, si nous pouvons saisir avec

assez de netteté le changement de nuance provoqué par une variation de pH 0, 5, il nous faudra employer un excès de réactif, en solution normale, de moins de 0,01cc. pour faire virer le rouge de méthyle ou la phtaléine du phénol, et d'environ 0.05cc. pour faire virer l'héliantine ou la phtaléine du thymol. Quant au violet de méthyle et au bleu C^4B, ils ne pourront donner aucune indication intéressante, car il faudrait plusieurs centimètres cubes de liqueur normale pour les faire virer.

Une autre conséquence sur l'importance de laquelle on ne saurait trop insister, c'est que la concentration de la liqueur titrée et le volume de la solution à titrer jouent un rôle de premier ordre dans le virage des indicateurs acidimétriques. Les courbes de la figure 3 montrent la variation de H^+ en 100 cc. de solution additionnée des liqueurs (I)-*n* : (II)-0,1-*n* et (III)-0,01-*n* ; mais que si l'on emploie 10 cc. de solution, l'état ionique variera par addition d'une liqueur 0,1-*n* suivant la courbe (I) et pour 1000 cc. de solution, suivant la courbe (III). On devra donc opérer sur des volumes de solution d'autant plus faibles que la liqueur titrée sera elle-même plus diluée ; dans la pratique, on se trouvera bien d'employer, au maximum 500 cc. pour une liqueur normale, 100 cc. pour une liqueur décime, et 20 cc. pour une liqueur centinormale.

Quantité d'indicateurs à employer dans les virages.

Nous devons d'abord distinguer les indicateurs monocolorés, tels que la phtaléine, et les indicateurs bicolores.

Le premier cas est fort simple : Considérons la phtaléine, acide très faible : $K = 10^{-10}$. Comme il s'établit un équilibre entre l'état ionique de la solution et celui de l'indicateur, le pourcentage de forme colorée est constant, pour une concentration donnée en H^+ et nous aurons avantage à employer beaucoup d'indicateur pour augmenter la quantité absolue de la partie colorée.

La phtaléine semble donc d'autant plus sensible qu'on en emploie une quantité plus forte. Il est facile d'en faire l'expérience : dans un vase nous versons 60cc. d'eau distillée, 3 gouttes d'une solution alcoolique de phtaléine et 6 gouttes d'ammoniaque concentrée. Nous mettons à part 20 cc. de la solution dans un tube à essais (1) et dans les 40 cc. restants nous dissolvons quelques grammes de chlorure d'ammonium pour faire baisser fortement la coloration rouge, par recul d'ionisation du NH^4OH, puis la solution est divisée en deux tubes à essais (2) et (3) ; ce dernier est

additionné de solution de phtaléine; sa coloration devient beaucoup plus forte que celle du témoin (2) et même du témoin (1).

Le second cas ne peut être traité de façon mathématique, car tout dépend de la sensibilité de l'œil de l'observateur pour chacune des formes colorées, et cette sensibilité est variable d'un observateur à l'autre. Entre les deux couleurs extrêmes s'intercalent toutes les nuances provenant de leur mélange, dans l'intervalle des virages. Comme on admet généralement que l'œil est plus sensible au rose ou au bleu qu'au jaune, dans le cas de l'héliantine par exemple, on observera un contraste d'autant plus sensible que sa dilution sera plus grande, car la forme jaune devenant à peine visible, ne troublera pas l'apparition du rose violet. On pourra d'ailleurs, par un procédé colorimétrique fort simple, déterminer *p*H entre les limites extrêmes des deux virages; il suffira d'ajouter le réactif jusqu'à ce que la nuance de la solution soit la même que celle d'une solution type contenant la même quantité d'indicateur, et dont on connaît *p*H.

Applications.

Voyons le parti qui peut être tiré des indicateurs, d'abord en titrimétrie, puis dans la recherche de l'état ionique d'une solution.

I. — L'alcalimétrie et l'acidimétrie consistant dans la neutralisation, au moyen d'une liqueur titrée, d'un acide ou d'un alcali, il semble bien, à première vue, que le seul indicateur utile serait celui dont le virage se produirait aux environs de *p*H 7; par exemple entre *p*H 6 et *p*H 8. Nous allons voir qu'il n'en est rien.

En acidimétrie, trois cas peuvent se présenter :

1° Dosage d'un acide fort;

2° Dosage d'un acide faible;

3° Dosage dans un mélange d'un acide fort et d'un acide faible : *a*) du seul acide fort; *b*) de l'acide fort et du faible successivement; le dosage simultané des deux revient au cas 2.

En alcalimétrie, les cas sont les mêmes avec les bases.

1° Le sel formé par un acide fort et une base forte étant pratiquement non-hydrolysé, l'état neutre est obtenu au moment où les constituants sont en quantité équivalente, et le meilleur indicateur sera celui qui virera aussi près que possible de *p*H 7 (*fig.* 4).

2° S'il est vrai que la courbe de saturation d'un acide fort ou d'une base forte est de même forme que celle qu'on obtient en les introduisant en quantités croissantes dans l'eau pure (figures 1 et 4, HCl) il n'en est plus de même pour un acide ou une base faible.

En effet : la courbe de concentration s'élèvera moins vite, à cause de l'ionisation plus faible; toutefois la forme générale restera la même.

Ainsi l'acide acétique, dont l'ionisation est d'environ 1 0/0 en solution, 0,1 *n*, fournira la courbe pointillée de la figure 5. Mais cette solution, additionnée graduellement de NaOH donnera une courbe de saturation de forme très différente. L'équilibre d'ionisation de l'acide non-saturé est fortement influencé par la présence de

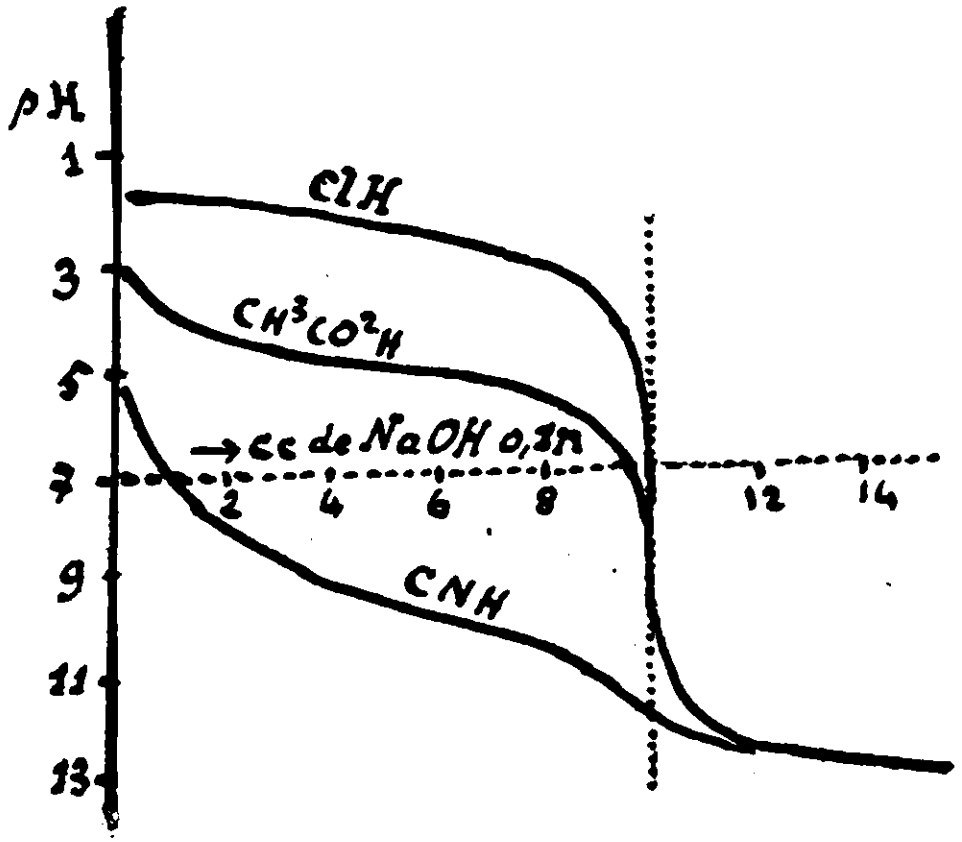


Fig. 4. — Courbes de saturation d'acides : fort, faible, très faible.

l'anion acétique, émis en abondance par l'acétate alcalin dont le taux d'ionisation est d'environ 80 0/0; on voit que, avant même que 30 0/0 de l'acide ait été salifié, l'héliantine vire déjà au jaune-orangé, et la forme de la courbe montre que le virage complet sera peu net, par suite de l'abaissement très lent de H+ (effet tampon). Vers la fin du titrage la solution devient neutre avant que la quantité l'alcali équivalant à l'acide ait été versée, et son alcalinité est déjà notable (environ *p*H 8, 5) par suite de l'hydrolyse de l'acétate, au point exact d'équivalence. L'indicateur qui nous permettra de noter ce point sera donc la phtaléine du phénol, et en général tout indicateur dont le virage a lieu au-dessus de *p*H>7, dans la région d'alcalinité d'autant plus accentuée que l'acide sera plus faible.

Inversement, une base faible (ammoniaque, alcaloïdes) devra être saturée par un acide fort, et l'indicateur le meilleur sera celui qui vire au-dessous de $pH<7$, et de préférence vers $pH5$-4.

Évidemment on commettra une erreur en opérant ainsi, puisque le virage ne se produit qu'en présence d'un excès de réactif, mais

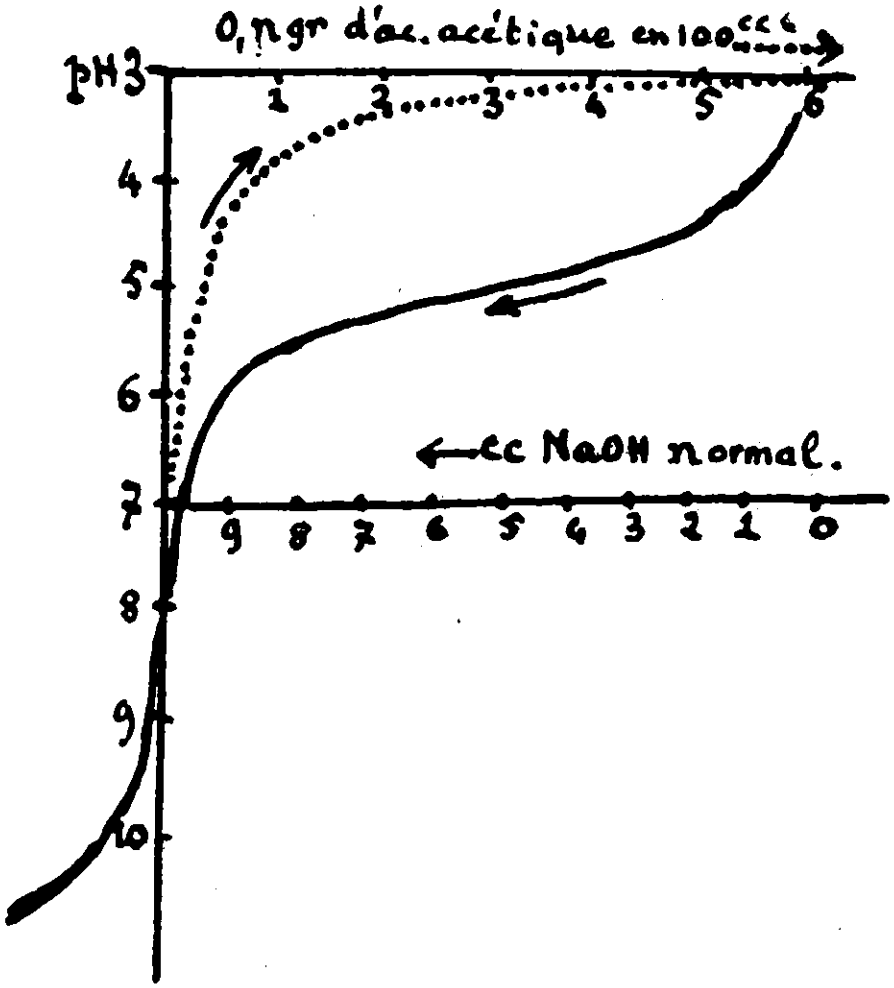


Fig. 5. — Variation de pH.

..... par addition d'ac. acétique à l'eau pure.
——— par saturation de cette solution avec une base forte.

l'examen de la figure 3 nous montre que l'erreur introduite est très faible si la solution n'est pas trop diluée et la liqueur titrée pas trop faible.

Ainsi, avec 100 cc. de solution, il suffit de $0^{cc},1$ de liqueur 0.1-n pour faire passer la concentration pH de 7 à 4 avec un acide, et de 7 à 10 avec un alcali; la quantité de réactif en excès étant ainsi de $0^{mgr},36$ d'HCl ou $0^{mgr},4$ de NaOH.

Les indicateurs les meilleurs seront ainsi :

Pour les acides faibles : la phtaléine du phénol ou la thymol-

sulfone-phtaléine. Pour les bases faibles : la sulfo-alizarine, le rouge méthyle ou l'héliantine.

3° Le premier cas est assez facile à résoudre lorsque la constante de dissociation des deux acides est assez différente pour que les limites de virage de l'indicateur puissent s'intercaler entre les deux; c'est ce qui aura lieu pour le dosage d'un mélange de HCl et de CO^3H^2; l'addition d'alcali titré provoquera un virage de l'héliantine dès que HCl sera saturé, et la concentration des ions H^+ dus à l'acide carbonique sera trop faible pour rougir cet indicateur; ou plutôt, s'il est vrai que l'acide carbonique peut faire virer faiblement l'héliantine, le recul d'ionisation dû à l'addition d'une minime quantité d'alcali est tel que l'indicateur passe aussitôt à l'orangé-jaune.

Le cas inverse se produit avec un mélange de soude et d'ammoniaque saturé par une solution acide, avec la thymol-sulfone-phtaléine comme indicateur; l'ammoniaque ne comptera pas, ne pouvant produire une concentration d'$(OH)^-$ suffisante pour maintenir le virage bleu qui disparaîtra ainsi dès que NaOH aura été saturé par l'acide.

Mais si l'on veut doser successivement les deux acides, le problème qui se pose est le suivant : peut-on doser facilement et exactement un acide très faible ?

Examinons la courbe de saturation qu'il fournit. Soit, par exemple, l'acide cyanhydrique dont $K = 10^{-10}$ environ. Nous voyons que l'hydrolyse en solution décinormale étant d'environ 1 0/0, une solution contenant environ $0^{gr}.3$ de HCN en 100 cc. donnera par addition de son équivalent d'alcali une liqueur dans laquelle la concentration des $(OH)^-$ sera de l'ordre de 10^{-3}, soit pH 11 (*fig.* 4) ; l'indicateur devra donc ne virer qu'au-dessus de ce chiffre; c'est-à-dire vers pH 12. La quantité d'alcali en excès dans la liqueur est alors de une molécule 10^{-4}; soit 4^{mgr} de NaOH; et comme l'incertitude du virage oscillera entre 12 et 12,5, l'erreur absolue sera en outre d'environ $0^{cc},6$ de liqueur normale, soit 20^{mgr} de NaOH ou environ 6 0/0; un pareil dosage est donc très inexact, et la conclusion qui s'impose est que les indicateurs dont le virage est au-dessus de pH 2 ou au-dessous de pH 12 ne peuvent rendre aucun service dans des dosages tant soit peu rigoureux, l'erreur sur l'acide ou la base en excès devenant trop considérable. Un cas limite, où le dosage, bien que peu exact, peut cependant être utilisable, nous est fourni par un mélange d'acide minéral fort, avec un acide organique; prenons par exemple le cas d'un mélango d'acide chlorhydrique et d'acide acétique ou benzoïque; il faudra

employer un indicateur dont le virage a lieu à une concentration de H+ supérieure à celle que peuvent fournir ces derniers acides. La thymol-sulfone-phtaléine qui varie de *p*H 1,2 à 1,8 passera du cerise au jaune dès que HCl sera saturé par l'alcali, et comme elle passe au bleu de *p*H 8 à 9,6, elle indiquera la saturation des acides organiques.

L'emploi de cet indicateur est en outre avantageux pour le dosage des bases très faibles, telle que l'aniline ; en effet leurs sels avec les acides forts étant notablement hydrolysés, possèdent une réaction acide prononcée, mais dont le *p*H n'atteint pas 3 ; le virage cerise n'aura lieu qu'avec l'excès d'acide minéral susceptible de produire *p*H 2, 5.

On peut résumer l'ensemble de cette étude comme suit :

1° L'incertitude d'un virage est d'autant plus grande qu'il a lieu plus loin de *p*H 7, ce qui rend le dosage des acides et des bases d'autant plus mauvais qu'ils sont plus faibles ;

2° Dans des acides et bases de force moyenne, on aura avantage à employer des volumes de solution aussi faibles que possible, et des liqueurs titrées assez concentrées et au moins décimes ;

3° Les acides et les bases faibles doivent être saturés en présence d'indicateurs virant respectivement aux environs de *p*H 9 et *p*H 5, pour éviter l'action des produits de l'hydrolyse des sels formés.

Lorsque les systèmes sont peu différenciés on arrive cependant, par des artifices chimiques, à augmenter ces différences et obtenir de bons résultats. Soit à doser un mélange de carbonate de sodium et de soude caustique. Par addition d'acide titré, on sature d'abord l'alcali libre puis le carbonate, qui à son tour est peu à peu transformé en carbonate acide ; or, ce dernier point ne peut être saisi directement, car entre Na^2CO^3 et $NaHCO^3$, la différence de concentration des ions H+ émis par CO^{3--} et CO^3H^{--}, bien que fort notable, n'est pas suffisante pour permettre un bon dosage par les indicateurs : la saturation graduelle de ce mélange par un acide permet bien de saisir à peu près le moment où l'anion $(CO^3)^{--}$ est transformé en $(CO^3H)^{--}$ par décoloration de la phtaléine, mais comme ce phénomène a lieu entre *p*H 9 et *p*H 7, 5, et que le système : carbonate + bicarbonate est une solution-tampon, la coloration rouge disparait graduellement. Le seul point bien net est celui qui correspond à la saturation complète de l'alcali, car CO^3H^2 n'émet d'ions H+ qu'à la concentration de *p*H 6 et l'addition d'HCl titré la fait aussitôt monter à *p*H 4 où vire l'héliantine. Il semble donc impossible de doser autre chose que l'alcali total

de la solution. Mais si nous additionnons la solution primitive d'un excès de $BaCl^2$, les conditions d'équilibre sont changées : Le carbonate de sodium réagit en formant une phase insoluble $BaCO^3$ qui, bien qu'elle subisse aussi l'hydrolyse, ne peut, par suite de son insolubilité fournir — et encore très lentement — que *p*H 8.

Par conséquent, avec la phtaléine comme indicateur, le seul alcali caustique sera saturé, puis on terminera la décomposition du $BaCO^3$ par saturation avec HCl jusqu'à virage au rose de l'héliantine; l'intervalle entre les deux virages correspondra à l'acide carbonique du carbonate. On dosera de même CO^3H^2 en le faisant d'abord réagir sur un excès de solution connue de baryte caustique ; le CO^2 est alors dosé indirectement par la détermination alcalimétrique de la base restée en solution.

Inversement, dans un mélange de chaux et de magnésie, ou de leurs carbonates, on parvient à doser ces deux alcalis par un procédé analogue :

1° Par l'addition d'acide on détermine la quantité totale de ces alcalino-terreux, en prenant un indicateur tel que l'héliantine virant vers *p*H 4 ;

2° Comme la magnésie est fort peu soluble dans l'eau et ne peut émettre suffisamment d'ions $(OH)^-$ pour abaisser *p*H au-dessous de 9, on additionne la solution saline de soude titrée, qui précipite d'abord la magnésie, et *p*H ne s'abaisse au point de virage de l'indicateur que lorsque toute cette base est libérée. La quantité d'alcali employée est donc la mesure de la magnésie contenue dans le mélange.

Évaluation colorimétrique de la concentration des ions H^+ et $(OH)^-$.

Les physiologistes ont reconnu que la plupart des phénomènes chimiques biologiques sont étroitement dépendants de l'acidité ou de la basicité du milieu où ils se passent : l'activité des ferments, les processus enzymatiques, les phénomènes vitaux en général sont profondément modifiés par de très faibles variations de *p*H. Il est donc de la plus haute importance de pouvoir déterminer exactement cette concentration, mais on ne peut guère songer à la trouver par titrage : d'une part, parce que la variation de *p*H de ces liquides est très restreinte et ne dépasse guère en moyenne les limites de 5 à 9, et, d'autre part, parce que leur composition, très complexe, comportant principalement des acides et des bases

faibles ou des composés amphotères, en fait des solutions dites : « tampon » [Puffer (all.), Buffer (angl.)] (1).

On nomme *tampon* une solution faiblement acide ou alcaline, contenant, dans le premier cas, un acide faible en présence d'un de ses sels à base forte, et dans le second une base faible en présence d'un de ses sels d'acide fort.

La solution tampon est caractérisée par son peu de sensibilité à l'action d'une quantité modérée d'acide ou de base forte, qui font à peine varier son alcalinité ou son acidité primitives.

Comparons en effet deux solutions de même acidité apparente, dont l'une est une solution-tampon : la première, par exemple, sera formée de 0,0001 mol. gr. de HCl ($0^{gr},00036$) en 100 cc. d'eau et son *p*H sera par conséquent 4 ; l'autre montrera la même acidité si elle contient 1 mol. gr. d'acide acétique et 1 mol. gr. d'acétate de sodium au litre.

Si nous ajoutons à la première de ces solutions 0,01 mol. gr. d'HCl, soit 0 gr. 36, nous ferons passer *p*H de 4 à 1, ce qui correspond à un accroissement énorme de l'acidité, qui passe de 1 à 100. Inversement, l'addition de 0,01 mol. gr. de NaOH (0, gr. 40), fera passer *p*H de 4 à 13 environ, abaissant la concentration des ions H+ de 1 à 1/10.000.000.

Les phénomènes sont tout différents avec la solution-tampon :

Par addition do 0,01 mol. gr. de HCl, les 100 cc. de solution qui contenaient primitivement 0,1 mol. d'acide et 0,1 mol de sel alcalin, ont perdu 1/10 du sel et gagné 1/10 d'acide par suite de la formation de NaCl; inversement, la salification de 0,01 mol. d'acide par NaOH, fait perdre à la solution 1/10 de son acide et l'enrichit de 1/10 d'acétate alcalin. Ces nouveaux équilibres sont très voisins de l'équilibre primitif, et la valeur de *p*H passe de 4 à 4,3 après addition d'alcali et à 3,7 après addition d'acide. La variation de H+ n'étant ici que de 1 à 2 et de 1 à 1/2. (voir *fig.* 6).

Les humeurs, bouillons de culture, etc., sont des solutions tampon ; ils peuvent contenir des acides faibles : lactique, citrique,

(1) Fernbach et Hubert (*C. R.*, 1900), t. **131**, p. 293. *De l'influence des phosphates et de quelques autres matières minérales sur la diastase protéolytique du malt.* — Les auteurs terminent leur note ainsi : « L'action des diastases bénéficie par là d'une protection contre les changements brusques d'acidité ou d'alcalinité. *Les phosphates leur servent, en quelque sorte, de tampon* ». Le mot fut adopté par Sörensen, traduit par Puffer, et appliqué à tous les systèmes analogues; c'est après avoir subi cette généralisation qu'il nous est revenu et traduit à nouveau, en français, par « amortisseur » ou « tampon ». Ce dernier mot nous semble, étant donnée son origine, devoir être adopté de préférence.

tartrique, carbonique, acétique, phosphorique, saliflés en grande partie sous forme de sels de sodium ; des composés amphotères : amino-acides, polypeptides, albumine, fibrine, caséine, aussi conservent-ils la constance de leur pH malgré les causes accidentelles qui tendent à les faire varier.

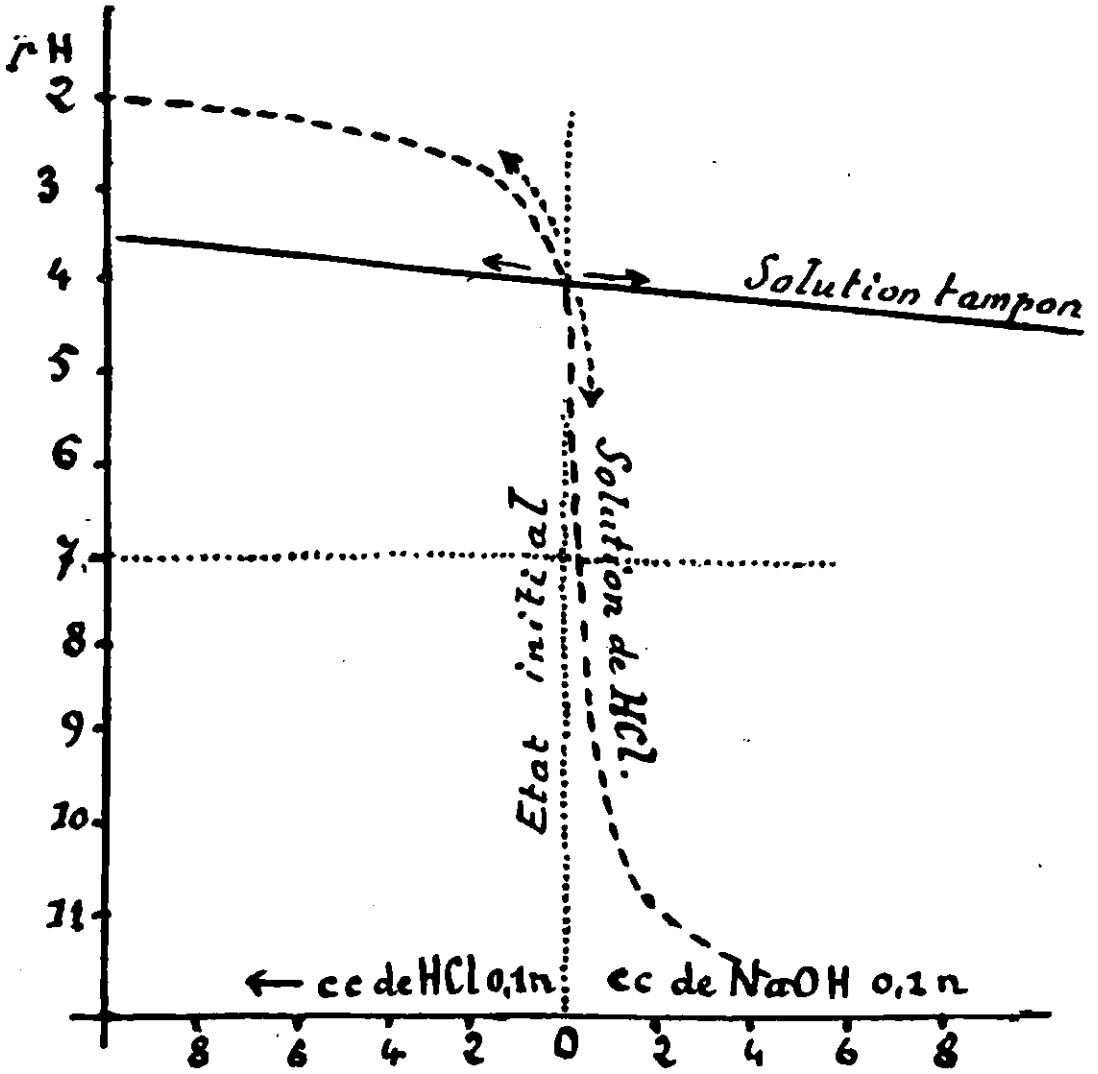


Fig. 6. — Variation de pH.

..... d'une solution diluée d'un acide fort,
——— d'une solution tampon.

Voici, à titre d'exemple, la composition de quelques solutions tampon contenant au litre 0,1 mol. gramme de sel ou de mélange salin.

Corps dissous.	pH.
PO^4NaH^2	5
$PO^4[1NaH^2 + 1Na^2H]$	6
$NH^4[1(OH) + 27Cl]$	8
$NH^4[3,7(OH) + 1Cl]$	9

Soerensen a donné 30 formules de solutions de ce genre, de pH bien connues, faciles à préparer, et qui permettent d'établir une échelle de concentration d'H+ allant de pH 2 à 12; ceci permet, par comparaison colorimétrique, de trouver le pH d'une solution à examiner, qu'on additionne d'un indicateur bicolore choisi de façon à ce que le pH inconnu s'intercale dans l'intervalle des virages. En additionnant des solutions-tampon de la même quantité d'indicateur, et en les comparant à l'essai, on concluera à l'égalité de concentration de H+ par l'égalité de teinte.

Gillespie a donné un moyen encore plus pratique d'effectuer la colorimétrie des ions H+, par l'emploi d'indicateurs dont la sensibilité varie de pH 3 à pH 10. Ainsi, la tétra-bromo-phénol-sulfone-phtaléine, jaune à pH 3,1 et dont la couleur bleue atteint son maximum à pH 4,5, sera utilisée comme suit : une partie du réactif en solution très diluée est additionnée de HCl à teinte jaune franc, l'autre est alcalinisée au bleu pur. On place, l'un derrière l'autre, deux tubes, dont l'un contient n gouttes de solution jaune, l'autre n gouttes de solution bleue; la teinte mixte passe du jaune au bleu avec les séries :

$$n = 9 \quad + \quad n_1 = 1$$
$$n = 8 \quad + \quad n_1 = 2$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$n = 1 \quad + \quad n_1 = 9$$

et l'auteur a déterminé à l'avance, au moyen de tampons, à quelle concentration de H+ correspondent ces paires de tubes; une seconde série, formée avec le rouge de méthyle, donne des paires de tubes permettant d'évaluer pH 4,05 à pH 5,95; une troisième série, à la dibromo-*o*-crésol-sulfone-phtaléine, va de 5,3 à 7,2, etc., de sorte que l'on peut, dans la plus grande partie de l'échelle, faire la vérification d'un chiffre trouvé par recoupement d'un indicateur à l'autre, puisque chaque échelle empiète la précédente. Pour effectuer la mesure, on compare la coloration des deux tubes 1 et 1_1, contenant le type coloré et placés l'un derrière l'autre, avec le tube 2 contenant l'essai additionné du même nombre de gouttes du réactif neutre que les deux tubes types ensemble, soit 10 gouttes, derrière lequel on place un tube rempli d'eau pure 2_1, pour que la couche liquide traversée par la lumière soit la même. Les tubes sont placés dans une boite noircie, munie de fenêtres. Dans le cas où le liquide à examiner possède une colora-

tion propre, on atténue l'erreur qu'elle pourrait introduire dans les mesures en visant deux groupes de trois tubes placés l'un

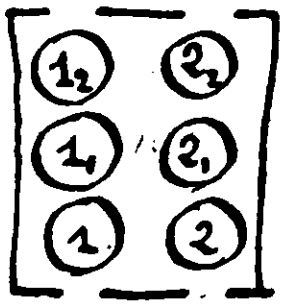


Fig. 7.

derrière l'autre, le tube 1_2 contient la liqueur à examiner à l'état pur, et le tube 2_2 de l'eau, (*fig.* 7).

Emploi du Spectroscope.

L'équilibre mobile des deux formes colorées d'un certain nombre d'indicateurs, et particulièrement de phtaléines et sulfone-phtaléines, a été étudié à l'aide du spectrophotomètre, en faisant varier systématiquement *p*H dans la solution; mais, en dehors de ces recherches spéciales, le spectroscope peut encore jouer un rôle utile dans la pratique de certains titrages : c'est lorsque ceux-ci doivent être effectués dans des solutions naturellement colorées, où l'œil ne peut plus distinguer les virages. Ainsi, on pourra neutraliser un vin rouge en présence de phtaléine du phénol et examiner, avec un petit spectroscope à vision directe, la partie du spectre placée entre le jaune et le vert : l'absorption se produit dès que la couleur de la phtaléine se développe à *p*H 8,5.

Avec 2 cc. de phtaléine à 1 0/0, en 25 cc. de vin qu'on dilue à 100 cc. et examine sous 30 mm. d'épaisseur, le virage a lieu avec 0,15 cc. de soude 0,1-*n*. Pour le virage acide, on emploie le rouge de méthyle, et l'on observe une bande d'absorption dans le vert, tant que l'acidité est supérieure à *p*H 5. Avec 3 cc. d'indicateur à 5 : 10.000, en 100 cc., et sous une épaisseur de 45 mm., on obtient un excellent virage. Avec les deux indicateurs on peut donc facilement déterminer la quantité d'alcali qui sature l'acidité du vin, et celle qui est utilisée pour passer de *p*H 5 à *p*H 8,5.

Le nombre d'indicateurs connus est suffisant pour que leurs virages embrassent les concentrations de H+ utilisables, et un

nouveau venu ne présentera d'intérêt qu'à la condition de posséder une qualité nouvelle ; par exemple un intervalle de virage plus restreint que celui que nous avons observé pour ceux que nous avons étudiés ici.

Cette qualité ne serait intéressante que pour la détermination des concentrations de H^+, car l'étude des courbes de saturation et des phénomènes d'hydrolyse nous a montré que les indicateurs colorés ont fourni tout ce qu'on pouvait attendre d'eux dans le domaine de la titrimétrie.

Il ne suffira plus, aujourd'hui, de présenter un nouvel indicateur en le qualifiant vaguement de sensible aux acides ou aux alcalis, mais il sera nécessaire de fournir des renseignements quantitatifs sur les concentrations de H^+ qui limitent ses virages, et celles qui peuvent être facilement évaluées à la teinte sensible.

BIBLIOGRAPHIE

On trouvera une exposition excellente du sujet, suivie d'une bibliographie extrêmement complète, qui ne comprend pas moins de 1200 références, dans le livre de M. Clark : *The determination of hydrogen ions*, 320 pages. Williams and Wilkins C°, Edit. Baltimore. U. S. A.

Voici en outre les titres de quelques mémoires choisis parmi ceux qui se rapportent le plus directement aux indicateurs colorés :

Glaser, Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, Wiesbaden, 1901 et *Fresen. Zeitschr*, 1902. t. **41** p. 36.)

Vaillant, Théorie des indicateurs colorés. (*C. R.*, 1903, t. **136**, p. 1192 et t. **137**, p. 819.

Salessky, Ueber Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie (*Z. Elektrochem*, 1904; t. **10**, p. 204).

Fels, Studien ueber die Indikatoren der Acidimetrie und alkalimetrie. (*Z. Elektrochem*, 1904, t. **10**, p. 208.)

Salm, Die Bestimmung des H+ Gehaltes einer Loesung mit Hilfe von Indikatoren (*Z. Elektrochem*, 1904, t. **10**, p. 341).

Sörensen, Études enzymatiques II. Sur la mesure et l'importance des ions H+ dans les réactions enzymatiques. (*C. R. du Labor. de Carlsberg*, 1909, t. **8**, p. 1 et 396.)

A. Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage. (*Samml. chem. Vortraege*, 1911, p. 307).

N. Bjernum, Die Theorie der alkalimetrischem und azidimetrischen titrierung. (*Samml. chem. Vortraege*, 1914, t. **21**, p. 1).

Write et Agree, On the quinone-phenolate theory of indicators. (*J. Am. chem. Soc.* 1918, t. **40**, p. 1092.)

Lubs, Indicators and their industrial application. (*J. Ind. Eng. Chem.* 1920, t. **12**, p. 293.)

Gillespie, Colorimetric determination of hydrogen ion concentration without buffer mixtures. (*J. Am. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 742.)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 AVRIL 1921.

Présidence de M. G. ANDRÉ, *président.*

Assemblée générale.

Les comptes de l'exercice 1920 et le budget prévisionnel pour 1921 sont approuvés à l'unanimité.

Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Henri MOUREU, ingénieur E. P. C., 18, rue Pierre-Curie, Paris.

M. Henri ESTÈVE, licencié ès sciences, 5, rue des Minimes, à Paris.

M. Albert MOUCHET, ingénieur-chimiste, 3, avenue de la Forêt, à Combs-la-Ville (Seine-et-Marne).

M. VALIN, chimiste à la Pharmacie centrale de France, 21, rue des Nonnains-d'Hyères, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

Mlle Pauline ALEXANDRE, licenciée ès sciences, étudiante en chimie, 53, Grande-Rue, à Besançon ;

Mlle Aimée ROUX, licenciée ès sciences, 28, rue des Fontenottes, à Besançon ;

M. Michel CÉAMIS, étudiant en chimie, 20, rue de la République, à Besançon ;

M. Joachim CAUQUIL, préparateur à la Faculté de pharmacie de Montpellier ;

M. Julien FABRE, préparateur à la Faculté de pharmacie de Montpellier;

M. H. POLAK, directeur des « Polak's Frutal Works », à Amersfoort (Hollande).

M. le Dr Jan ZAWIDZKI, professeur de chimie inorganique à l'École polytechnique, 3, rue Polna, à Varsovie;

M. le Dr Joseph ZAWADZKI, chargé de cours et directeur du laboratoire de chimie industrielle minérale à l'École polytechnique, 3, rue Polna, à Varsovie;

M. Jean ZALESKI, directeur du laboratoire de l'hôpital Ujazdow, à Varsovie;

M. Edmond TREPKA, professeur extraordinaire à l'École polytechnique, 2, rue Nowosenatorska, à Varsovie;

M. Artur GOLDSOBEL, ingénieur-chimiste, 9, rue Husta, à Lodz (Pologne);

M. Stanislas GUNDLACH, chimiste, 101, rue Kilinski, à Lodz (Pologne);

M. Jan HARABASZEWSKI, ingénieur-chimiste, 22, Hoza, à Varsovie;

M. Vitold HENNEL, étudiant de l'Université, 70, rue Koszykowa, à Varsovie;

M. Alfred HIRSZOWSKI, docteur ès sciences, directeur de la fabrique de matières colorantes K. Scheibler et L. Grohman, 37, rue Sienkiewicz, à Lodz (Pologne);

M. le Dr Vincent HUMNICKI, sous-directeur de l'École de commerce, 12, rue Prosta, à Varsovie;

M. le Dr Casimir JABLCZYNSKI, professeur de chimie anorganique à l'Université de Varsovie;

Mlle Aniela KOMORNICKA, préparateur à l'École polytechnique, 12, Mokotowska, à Varsovie;

M. Thadée KOZNIEWSKI, professeur à l'Université, 61, rue Hoza, à Varsovie;

M. Casimir KRASNODELSKI, étudiant à l'École polytechnique, 4, Nowourejska, à Varsovie;

M. Victor LAMPÉ, professeur à l'Université de Varsovie;

M. Léon MARCHLEWSKI, président de la Société chimique de Pologne, professeur à l'Université de Cracovie, membre de l'Académie des Sciences de Cracovie;

M. Thadée MARKOWSKI, ingénieur-chimiste, directeur de l'imprimerie L. Geyer, 301, rue Piotrkowska, à Lodz (Pologne);

M. Thadée MILOBEDZKI, professeur à l'École supérieure d'agriculture, 17, Miodowa, à Varsovie;

M. Bronislaw Nowakowski, étudiant à l'École polytechnique, 9/32, rue Wielka, à Varsovie;

M. Etienne Otolski, procurateur de la Société anonyme Louis Spiess et fils, 11, rue Pietkna, à Varsovie;

M. Witold Plachecki, chimiste, administrateur de la Société K. Scheibler et Grohman, 3, rue Tylna, à Lodz (Pologne);

M. Joseph Mikulowski-Pomorski, professeur de chimie agricole à l'École supérieure d'agriculture, 17, Miodowa, à Varsovie;

M. Thomas Pytasz, chef des travaux à l'École polytechnique, 72/10, rue Wilcza, à Varsovie;

M. Casimir Rodziewicz, étudiant à l'École polytechnique, 50/7 Polna, à Varsovie;

M. Sigismond Wojnicz-Sianozecki, professeur à l'Université libre de Pologne, École polytechnique, à Varsovie;

M. Casimir Stawinski, professeur à l'Université de Vilno (Pologne);

M. Lucien Sznajder, docteur ès sciences, professeur, 11, rue Zielona, à Lodz (Pologne);

M. Wojciech Swietoslawski, professeur de chimie-physique à l'École polytechnique, 75/4 Koszykova, à Varsovie;

M. Marceli Struszynski, chef des travaux à l'École polytechnique, 70/22 Koszykowa, à Varsovie;

M. Joseph Strasburger, industriel, 45, rue Chlodna, à Varsovie;

M. Casimir Smolenski, professeur de technologie chimique à l'École polytechnique, 75, rue Koszykowa, à Varsovie;

M. Ludwik Szperl, professeur de chimie minérale à l'École polytechnique, 3, rue Polna, à Varsovie;

M. Boleslas Fensten, ingénieur-chimiste, 40, rue Przejazd, à Lodz (Pologne);

M. Romuald Dobrowolski, préparateur à l'École polytechnique, 3, rue Polna, à Varsovie;

M. Joseph Georges Boguski, professeur, 5, Freta, à Varsovie;

M. Stanislas Bondzynski, professeur à l'Université, laboratoire de chimie physiologique, à Varsovie;

M. Antoine Brynk, ingénieur, 1, Zgoda, à Varsovie;

M. Jerzy Chodkowski, préparateur à l'École polytechnique, 3, rue Polna, à Varsovie;

M. Léon Czerniakow, étudiant à l'École polytechnique, 64/6 rue Polna, à Varsovie;

M. Ralph Brown, Bureau of Mines, experiment station, Pittsburgh, P. A. (U. S. A.).

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Jean DUFRÉNOY, licencié ès sciences, chef des travaux à la station de pathologie végétale, 6, rue des Sables, à Viroflay (Seine-et-Oise), présenté par MM. ANDRÉ et MARQUIS.

Mlle Nellie WOLF, chimiste, 40, rue Madame, à Paris ;

Mlle Olympia PIETROVICI, 18, rue Pierre-Curie;

M. Wilhem BERG, ingénieur-chimiste, 15, rue Daubenton, à Paris;

M. MAXWELL, 70, rue Claude-Bernard, à Paris ;

Présentés par M. A. HALLER et Mme RAMART.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. BARLOT, chargé de cours à la Faculté de Besançon, présenté par MM. A. HALLER et MARTINET.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les matières grasses du sang, méthodes de dosages, du Dr Albert Fournier.

Recherches sur quelques cobaltammines, de Paul Job.

Rapport général sur l'état du Conservatoire national des Arts et Métiers, le fonctionnement des Services et les résultats de l'Enseignement pendant les années 1913 à 1919, de H. Couriot.

Un pli cacheté (n° 295) a été déposé par M. G. TANRET à la date du 22 avril 1921.

M. le Président fait part de la nomination dans l'ordre de la Légion d'honneur de nos collègues MM. HANRIOT au grade de commandeur, LÉGER et MEILLÈRE au grade de chevalier. Il félicite les nouveaux promus au nom de la Société.

M. le Président informe la Société qu'à la réunion annuelle de Pentecôte, une conférence sera faite le vendredi 13 mars, à 16 h. 30, à l'amphithéâtre de chimie biologique de l'Institut Pasteur, par M. le professeur Sœrensen, directeur des services chimiques du Laboratoire Carlsberg, sur l'*albumine de blanc d'œuf de poule*.

Un banquet aura lieu le même jour à 19 h. 30 au Club de la Renaissance française, rue de Poitiers.

M. le Président annonce que M. LEPAPE fera le samedi 23 avril à 5 heures, au Laboratoire de M. MOUREU (collège de France,

salle n° 1) une conférence sur *les données actuelles sur la constitution des atomes*. Les membres de la Société sont invités à cette Conférence.

Tables annuelles de constantes et données numériques.

La note qui est parue dans le procès-verbal de la séance du 11 mars 1921, se prête en ce qui concerne le prix de souscription à des erreurs d'interprétation.

Les prix en souscription indiqués dans cette note sont ceux dont bénéficient les membres de la Société chimique; ils sont déjà diminués de 25 0/0 environ, par rapport aux prix ordinaires. Les membres de la Société chimique qui désirent souscrire au volume IV peuvent donc le faire aux prix suivants :

1re partie	Brochée ..	75 fr.	Reliée....	90 fr.
Volume complet.....	Broché ...	150 fr.	Relié.....	180 fr.

Nous rappelons que les souscriptions doivent être envoyées directement au secrétaire général du Comité, M. C. Marie, 9, rue de Bagneux, Paris (6e), et que les volumes seront envoyés franco aux souscripteurs qui auront fait parvenir le montant de leur souscription avant le 30 juin 1921.

Dispositif microscopique pour l'examen des cristaux opaques.

MM. Maurice François et Ch. Lormand ont imaginé une disposition permettant l'examen des cristaux microscopiques opaques et des poudres cristallines opaques. Ils ont fait porter particulièrement leurs essais sur des siliciures métalliques, des iodures de mercurammonium, des chloroiridates, etc.

Le système consiste à éclairer fortement les cristaux déposés sur une tache opaque au moyen de la lumière réfléchie par un très petit miroir concave placé au-dessous de l'objectif et portant à son centre un canal cylindrique de 1 mm. environ pour la vision.

Les cristaux sont vus dans tous leurs détails avec une grande netteté.

MM. François et Lormand se proposent de revenir sur les méthodes qui permettent d'obtenir avec sûreté la reproduction photographique des cristaux transparents et des cristaux opaques.

Sur quelques constantes physico-chimiques de l'acroléine.

M. Ch. Dufraisse résume les données physicochimiques obtenues au cours d'une étude faite en commun avec MM. Ch. Moureu et A. Boutaric.

On trouvera des renseignements détaillés aux *Annales de Chimie* et surtout au *Journal de Chimie physique* (1920).

Sur les racémiques actifs.

M. Delépine expose comment, en considérant un mélange de deux racémiques isomorphes, à deux constituants isomorphes, chacun à chacun, selon leur configuration, on peut concevoir des racémiques dans lesquels les molécules de corps droit des deux espèces pourraient n'être pas représentées par un nombre identique de molécules de corps gauche, mais être seulement astreints à ce que le nombre total de molécules droites soit égal à celui des molécules gauches. Dans ce cas, si les molécules de chacun des deux constituants n'ont pas le même pouvoir rotatoire, il en résultera un corps à structure cristalline racémique, mais *actif* vis-à-vis de la lumière polarisée.

M. Delépine montre ensuite que la notion de racémique constitué par nombre égal de molécules droite et gauche, généralisée, permet de s'expliquer les racémiques, tels que les bornéols + isobornéols, les racémiques des acides camphoriques, les racémiques partiels, etc. Par un isomorphisme plus poussé, le racémique dégénère en cristal mixte.

L'auteur pour concrétiser sa conception des racémiques actifs en vertu d'un isomorphisme distinct pour les composants actifs et leurs racémiques, s'est adressé aux rhodoxalates et iridotrioxalates de potassium. Il montre de beaux échantillons de *l*-rhodoxalate + *d*-iridotrioxalate et de son réciproque, ainsi que des combinaisons de *l*-chlorocamphre-sulfonate + *d*-bromocamphre-sulfonate de calcium et de leurs antipodes. Ces combinaisons agissent sur la lumière polarisée, en raison des différences des pouvoirs rotatoires de leurs composants.

M. Delépine, enfin, en faisant agir le *d*-iridotrioxalate de potassium sur le *r*-cobaltitrioxalate a obtenu successivement des cristaux tricliniques de *d*-iridotrioxalate + *l*-cobalti-oxalate, représentant le racémique actif et des cristaux rhomboédriques mixtes de *d*-irido + *d*-cobaltioxalate. Cette expérience importante sera commentée dans une prochaine communication.

Sur les cyanocampholates de crésyle et leurs produits de réduction.

M. l'abbé PALFRAY a préparé les trois cyanocampholates de crésyle, ortho, méta et para. Les dérivés ortho et para s'obtiennent avec des rendements qui sont respectivement de 50 et 70 0/0 de la théorie et cristallisent facilement. Dérivé ortho F. 44-45°. Eb. = 242-245° sous 14 mm. Dérivé para, F. 119°, Eb. = 248-250° sous 20 mm. Le dérivé ortho est extrêmement soluble dans les solvants organiques, le dérivé para l'est relativement peu surtout à froid. Pouvoir rotatoire du dér. para : $[\alpha]_D^{20} = +17°,32$ dans C^6H^6 à une concentration de 1/5 mol. par litre.

Analyse en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour $C^{18}H^{23}O^2N$.
	Dérivé ortho.	Dérivé méta.	Dérivé para.	
C 0/0.....	75.91	76.12	75.72	75.79
H 0/0.....	8.27	7.83	7.87	8.07
N 0/0.....	»	»	4.99	4.90

Réduits par le sodium et l'alcool absolu (méthode de Bouveault et Blanc) ces cyanocampholates fournissent un amino-alcool, F. 76-77°, Eb. = 172° sous 15 mm. avec un rendement de 45 0/0 de la théorie.

Pouvoir rotatoire dans C^6H^6 à une concentration de 1/20 mol. par litre : $[\alpha]_D^{21} = +68°,43$.

Analyse en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{23}ON$.
C 0/0.....	71.49	71.35
H 0/0.....	12.20	12.43
N 0/0.....	7.48	7.57

Ce qui permet d'attribuer à ce corps la formule :

$$C^8H^{14}\begin{cases} CH^2\text{-}CH^2\text{-}NH^2 \\ CH^2OH \end{cases}$$

C'est l'alcool α-aminohomocampholique.

L'auteur a préparé divers sels : chlorhydrate, sulfate, chloroplatinate.

Il se propose d'étendre ces recherches aux dérivés de l'acide cyanocampholique et spécialement aux éthers-sels de l'acide homocamphorique.

Assemblée générale de la Pentecôte

VENDREDI 13 MAI 1921

Le programme de cette réunion comportait :

1° Une *Conférence* de M. le professeur SÖRENSEN, chef des services chimiques du Laboratoire Carlsberg, à Copenhague « *Sur l'albumine au blanc d'œuf de poule* ».

Cette conférence fut faite à 4 h. 1/2 dans l'amphithéâtre de chimie biologique de l'Institut Pasteur.

Un auditoire nombreux s'y pressait et montra, par ses applaudissements, l'intérêt qu'il avait pris à l'exposé des travaux du savant danois;

2° Un *Banquet*, qui réunit les membres de la Société dans les Salons du Club de la Renaissance française.

Assistaient à ce banquet : MM. le professeur SÖRENSEN; LE BEL, membre d'honneur de la Société chimique; KESTNER, président de la Société de Chimie industrielle; DUCHEMIN, président de l'Union de l'Industrie chimique; GUNTZ, délégué de la Section de Nancy; RIVALS, délégué de la Section de Marseille; MOREL, délégué de la Section de Lyon; MAYER, délégué de la Section de Strasbourg et MM. G. ANDRÉ, AUGER, BAILLY, BARRETT, BÉHAL, BENZON, BERTRAND, BLAISE, BOUGAULT, BOURION, CAMPTON, COPAUX, DELABY, DELANGE, DELÉPINE, DESGREZ, DUFRAISSE, GALLAGHER, GÉRARD, GLEY, GORIS, GRIGNARD, GIULLET, GRIMBERT, GUYOT, HALLER, JAVILLIER, KLING, KŒHLER, LE CHATELIER, LESPIEAU, LINDET, MACKALL, MARIE, MARQUIS, MATIGNON, MÉLANIDI, Ch. MOUREU, Henri MOUREU, PUENTE, PUYAL, Mme RAMART, MM. ROBIN, SOMMELET, SMITH, TIFFENEAU, TRÉFOUEL, VALEUR, VÈZES, VLADESCO, WAHL, YANNAKIS.

Au dessert, M. le Président prit la parole dans les termes suivants :

Mes chers collègues,

Je dois vous remercier d'abord de l'empressement que vous avez mis à répondre à notre invitation. C'est une marque d'intérêt et d'amitié que vous avez ainsi donnée à la Société chimique de France, qui traverse des heures difficiles, mais s'efforce de maintenir sa vieille réputation d'hospitalité.

Je remercie spécialement M. Sörensen d'avoir bien voulu, dans cette conférence si lumineuse à laquelle nous avons assisté, nous exposer, avec sa compétence universellement reconnue, les belles recherches qu'il a faites sur l'albumine du blanc d'œuf de poule.

Vous êtes, M. Sörensen, un ami de la France, dont vous possédez si bien la langue et dont vous avez conquis le cœur. Votre pays, qui compte tant d'hommes éclairés sympathisant avec nous, est admirablement outillé pour tout ce qui touche à la science, et les travaux de vos compatriotes brillent parmi les meilleurs.

Quelque chose de plus nous rapproche encore de vous.

Le Danemark a été victime autrefois, comme la France, d'une indigne spoliation, et cette spoliation était d'autant plus lâche que, si vous étiez grands par l'intelligence, vous étiez petits par le nombre. Comme la France, vous avez retrouvé, encore que trop imparfaitement, vos provinces perdues.

Que tous les savants étrangers qui, ce soir, ont bien voulu être des nôtres, reçoivent ici le témoignage de toute notre gratitude.

Il nous faut, malheureusement, déplorer l'absence de nos amis anglais : Sir Walker, président de la Société chimique de Londres et Sir Pope, président de la Société de chimie industrielle, retenus tous deux loin de nous par leurs travaux. Je suis certain d'être l'interprète fidèle de toute l'assemblée en leur envoyant l'expression de nos sincères regrets et l'assurance de notre meilleure confraternité.

Nous avons reçu des lettres d'excuse de la part de M. Lemoine, président de l'Académie des Sciences ; de M. Charles Richet, de l'Institut ; de M. Appell, recteur de l'Université de Paris ; de M. Roux, directeur de l'Institut Pasteur ; de M. Aimé Pictet, membre d'honneur de la Société chimiqne ; de M. Guye, membre d'honneur de la Société chimique ; de M. Ciamician, membre d'honneur de la Société chimique ; du professeur Henderson ; de M. Chabrié, directeur de l'Institut de chimie appliquée et de M. Sisley.

Mes chers collègues,

Autour de cette table, ce ne sont pas seulement des chimistes qui se trouvent réunis, ce sont des amis ayant des aspirations communes et un idéal commun.

Après la tourmente effroyable qui vient de bouleverser le monde, il est bon de jeter encore un regard vers le passé.

La science chimique, que nous cultivons tous avec passion, est une science bienfaisante. Si, par suite des circonstances, elle a été

détournée de son but, il faut en accuser les hommes et non les choses.

Je prends à témoin tous ceux — et ils sont nombreux ici — qui nous ont prodigué pendant la guerre les ressources de leur talent.

S'il leur a fallu concentrer leurs efforts vers la recherche des moyens de destruction les plus raffinés pour répondre aux attaques d'un ennemi brutal et sans scrupules, cette science là ils ne l'ont pratiquée que par nécessité et, j'en suis sûr, avec dégoût.

Cette science n'est pas la nôtre.

On demeure confondu lorsqu'on songe à ces millions de kilogrammes d'azote que des engins meurtriers ont éparpillés dans l'air, semant partout le deuil et la ruine, alors qu'ils semblaient plutôt destinés à féconder nos champs.

Notre science à nous, la science des civilisés, c'est celle qui interroge la nature pour lui ravir les secrets capable d'assurer plus de bien-être à l'homme ; c'est la science qui, par ses méthodes infiniment variées, guide l'industrie vers un emploi plus rationnel des matières premières ; c'est la science qui s'ingénie à soulager les misères humaines en découvrant les agents propres à adoucir la souffrance.

Puisse venir le jour — hélas encore lointain — où l'explosif ne servira plus à anéantir les monuments qui sont notre orgueil ou à incendier nos bibliothèques fidèles gardiennes des trésors de la pensée, mais sera uniquement employé à ouvrir les montagnes, à percer les roches, permettant ainsi à deux peuples qu'elles séparaient de se donner la main, de se mieux connaître, et d'échanger les produits de leur travail.

En attendant l'avènement de ce beau jour, au nom de la Société chimique de France, je suis heureux de lever mon verre en l'honneur de notre excellent conférencier et de sa glorieuse patrie, en l'honneur de nos hôtes étrangers, de nos compatriotes, de nos chimistes, en l'honneur enfin de tous ceux qui se consacrent à la Science avec amour parce que la Science est belle et qu'elle réserve à ceux qui la cultivent avec désintéressement les joies les plus pures et les plus durables.

M. le professeur Sörensen, en réponse à ce toast, prononça les paroles suivantes :

Monsieur le Président, Madame, Messieurs,

Permettez-moi, Monsieur le Président, de vous remercier pour les paroles aimables et trop élogieuses que vous m'avez adressées;

à vous, Madame et Messieurs, mes sincères remerciements pour les chaleureux applaudissements avec lesquels vous avec accueilli les mots de notre distingué Président.

Inutile de vous dire que, pour nous étrangers, nous considérons comme un grand honneur d'être reçus parmi vous, et de voir nos travaux appréciés dans votre belle France qui a donné tant de grands hommes de science. C'est pour cette raison que vous m'avez fait un plaisir immense en m'invitant à exposer devant vous quelques-uns de mes travaux, et vous m'avez procuré une joie non moins grande en me décernant la médaille portant l'effigie et le nom de votre grand compatriote, l'un des créateurs de la chimie moderne.

Et enfin, permettez-moi aussi de vous dire que, comme Danois, j'ai été très heureux d'avoir eu l'occasion de pouvoir échanger des pensées avec mes nombreux amis qui se trouvent parmi les membres de votre célèbre Société, tout particulièrement durant ces jours émus que nous venons de traverser et que nous traversons encore, car nous autres Danois avons toujours aimé cette noble France, et, pendant ces derniers temps, tous nos cœurs sont plus que jamais pleins de gratitude envers votre chère patrie. Je vous dis cela parce que je ressens quelque chose en moi-même qui me dit que je manquerais à mon devoir si je ne le disais pas.

Permettez-moi, pour terminer, de vous témoigner en un mot toute ma gratitude en souhaitant le plus grand bonheur et le plus grand développement de la Société chimique de France qui, par son Président, par son Conseil et par ses membres, représente si dignement la Chimie française.

A la santé de la Société chimique de France.

M. Kestner prit ensuite la parole au nom de la Société de chimie industrielle ;

Et M. Duchemin, au nom de l'Union de l'Industrie chimique.

Prix décernés par la Société chimique de France.

Deux prix Leblanc sont décernés cette année, l'un à M. Mignonac, l'autre à M. Martinet.

Le prix Schützenberger est décerné à M. Leroide.

Une bourse Adrian est attribuée à M. Tréfouel.

Présentations.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. P. de Chambrier, ingénieur-conseil de la Société de Pechelbroun. à Pechelbronn, par Soultz-sous-Forêts (Bas-Rhin).

« Pechelbronn », Société anonyme d'exploitations minières, à Pechelbronn, par Soultz-sous Forêts (Bas-Rhin).

Présentés par MM. P. Th. Muller et H. Gault.

M. Oser, Société chimique des Usines du Rhône, à Saint-Fons (Rhône);

M. Borel, 30, rue Carnot, à Saint-Fons (Rhône);

M. Comberousse, 104, cours Vitton, à Lyon (Rhône);

M. Forest, 4, avenue Jules-Ferry, à Lyon (Rhône);

M. Motto, 80, rue Sébastien-Gryphe, à Lyon (Rhône);

M. Pommier, 10, chemin de la Mouche, à Lyon (Rhône);

M. Theumann, 83, rue Pierre-Corneille, à Lyon (Rhône);

M. Laurent, 10, rue Vauban, à Lyon (Rhône);

M. Beudet, 59, avenue de Noailles, à Lyon (Rhône);

M. Altwegg, 227 *bis*, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône);

M. Prince, 13, rue Sala, à Lyon (Rhône);

M. de Lostalot, 1, avenue Leclerc, à Lyon (Rhône);

M. Ledru, Société chimique des Usines du Rhône, à Roussillon (Isère);

M. Chaumet, rue de la Gare, Le Péage (Isère);

M. Gallay, quartier de Lafayette, à Roussillon (Isère);

T. Tinel, rue de Condrieu, Le Péage (Isère);

M. Bonnet, Société chimique des Usines du Rhône, à Roussillon (Isère);

M. Blaser, Société chimique des Usines du Rhône, à Roussillon (Isère).

M. Vincent, Société chimique des Usines du Rhône, à Roussillon (Isère).

Présentés par MM. J. Koetschet et E. Fourneau.

Mlle Marie-Thérèse Brenet, étudiante en chimie, 10, rue de Lorraine, à Besançon (Doubs);

Mlle Marguerite Mouret, étudiante en chimie, boulevard Zola, à Saint-Claude (Jura);

M. Jean Pernot, licencié ès sciences physiques, 8, rue Jeanneney, à Besançon (Doubs);

M. Abraham ROSENFELD, étudiant en chimie, 9, rue Rivotte, à Besançon (Doubs).

Présentés par M. et Mme MARTINET.

M. Hiroshi NOMURA, assistant-professeur de chimie à l'Université impériale Tohoku, à Sendai (Japon). Laboratoire de Chimie générale à l'Institut chimique, 67, rue Pasteur, à Lyon (Rhône), présenté par MM. V. GRIGNARD et J. DŒUVRE ;

M. Pedro J. MÉSIGOS, professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences médicales de Buenos-Ayres, présenté par MM. FOURNEAU et MARQUIS.

MM. K. HORALEK et J. MECIR, ingénieurs, préparateurs à l'École polytechnique tchèque, 7 Falkensteinerova, à Brno (Tchécoslovaquie) ;

M. F. BROCK, ingénieur, chimiste de l'usine Klazar à Brno, Slévacská (Tchécoslovaquie);

M. le Dr Jan NOVAK et M. le Dr VACLAY, professeurs à l'École polytechnique tchèque de Brno, 7, Falkensteinerova (Tchéco-Slovaquie).

Présentés par MM. V. VESELY et E. VOTOCEK.

MM. E. BURSTZE, A. EKERKUNST, B. GABLER, S. GRUNDLACH, B. GUTKE, J. HOLCGREBER, M. HOROSZEWICZ, S. KIELBASINSKI, W. KIELBASINSKI, H. KUBALAA, H. LASKOWSKI, S. MESSING, J. MITINKA, W. PLUZANSKI, S. PRZYBYLSKI, W. RAJCHMANN, J. SACHS, C. WUTKE, S. ZMIGROD, C. ZYLBERCWEIG, membres de la Société chimique de Pologne, section de Lodz ;

Dr L. BIER, Dr W. DOMINIK, E. DROZDOWSKI, Ch. DZIEWONSKI, Dr T. ESTREICHER, Dr M. GATTY-KOSTYAL, Dr M. GODLEWSKA, M. HLASKO, Dr J. KOZAK, S. MROWEC, W. OGRODZINSKI, Dr J. ROBEL, Dr F. ROGOZINSKI, Dr M. SENKOWSKI, Dr H. SUSZKA, B. SZYSZKOWSKI, Dr C. WALTER, Dr J. WLODEK, L. VORBRODT, E. ZALESKI, membres de la Société chimique de Pologne, section de Cracovie ;

E. BEKIER, Z. BLASZKOWSKA, G. STALONY-DOBRZANSKI, A. DORABIALSKA, Z. JAKIMOWICZ, D. E. LOTH, E. OLSZEWSKI, Dr. J. PODRASZKO, G. RZYMOWSKA, J. W. SIENENSKI, membres de la Société chimique de Pologne, section de Varsovie;

S. DOBIJA, J. FRUELING, T. GODLEWSKI, M. GORSKI, A. JOSZT, Z. KLEMENSIEWICZ, K. KLING, T. KONCZYNSKI, L. KRAJEWSKI, W. LESNIANSKI, S. MOTYLEWSKI, I. MOSCICKI, E. de NIEMENTOWSKI, J. PFANHAUSER, B. ROZANSKI, A. de SACHNOWSKI, T. STANIEWICZ, E. SU-

CHARDA, L. SUCHOWIAK, E. TENCZYN, S. TOLLOCZKO, L. de WASILEWSKI, membres de la Société chimique de Pologne, section de Lwów ;

C. M. BIEZANKO, C. CELICHOWSKI, S. GLIXELLI, A. GALECKI, E. GRZYBOWSKI, C. HRYNAKOWSKI, H. KNIATOWNA, W. MROZINSKI, membres de la Société chimique de Pologne, section de Poznan;

H. BLASZKOWSKA, A. B. BERLINERBLAU, M. CHANIECKI, J. CIECHANOWSKI, W. de DANIEWSKI, S. J. DZIERZGOWSKI, W. ENGLERT, J. ETTINGER, S. GONTARSKI, H. GRZYMALA, W. KARCZEWSKI, J. W. KOWALSKI, Z. MARGAZINSKI, T. PLESZCZYNSKI, C. TEMLER, S. ZAMBRZYCKI, T. A. JANKOWSKI, I. KOWALCZEWSKI, E. LITAUER, L. MITKE, Z. ROZANSKI, H. TERASZKIEWICZ, T. ZAMOYSKI, J. KONARJEWSKI, S. KOWALEWSKI, L. MANITIUS, A. NEWE, M. SWIDEREK, E. TUROWICZ, A. ZETEL, membres de la Société chimique de Pologne, élèves à l'École polytechnique de Varsovie.

Présentés par la Société chimique de Pologne.

MM. Francisco Aurelio MAZZA, docteur en chimie, pharmacien, Lavalle 1790, à Buenos-Ayres ;

Rogelio A. TRELLES, docteur en chimie, chef du Laboratoire des recherches de la Faculté d'Agronomie, Lavalle 1790, à Buenos-Ayres ;

Reinaldo VANOSSI, docteur en chimie, pharmacien, Lavalle 1790, à Buenos-Ayres;

Eduardo D. GARCIA, docteur en chimie, chef des travaux de Chimie analytique à la Faculté des Sciences, Perú 222, à Buenos-Ayres;

Alberto AVETA, ingénieur-chimiste, Billinghurst 751 (Dép. F.), à Buenos-Ayres ;

Carlos F. HICKETHIER, étudiant en chimie, Urquiza 264, à Buenos-Ayres ;

Ernesto J. J. BACHMANN, étudiant en chimie, Rincón 1411, à Buenos-Ayres;

Présentés par MM. Atilio A. BADO et M. TIFFENEAU.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 15 AVRIL 1921

Présidence de M. SISLEY, *président.*

Communication de MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ :

Sur les substances désensibilisatrices permettant le développement des plaques et des papiers photographiques sans l'emploi de chambre noire.

Le mémoire détaillé sera publié dans le *Bulletin.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 36. — Sur un dispositif microscopique pour l'examen des cristaux opaques; par MM. M. FRANÇOIS et Ch. LORMAND.

(22.4.1921)

Il ne semble pas que personne se soit occupé activement d'étudier les moyens de rendre nettement visibles dans tous leurs détails, les cristaux microscopiques opaques, c'est-à-dire les cristaux à aspect métallique comme les cristaux des métaux, des carbures, des siliciures ou les cristaux tellement colorés qu'ils ne se laissent pas traverser par la lumière, comme ceux de certains oxydes métalliques, de certains sulfures, de l'iodure de dimercurammonium et des corps voisins, de certains chloroiridates, etc.

Nous nous sommes proposé depuis longtemps de combler cette lacune, poussés par la nécessité de montrer clairement par la photographie que certains corps que nous avions préparés étaient cristallisés.

Si on examine au moyen des microscopes ordinaires, qui sont tous construits pour l'examen par transparence, des cristaux

opaques isolés, on peut en apercevoir les contours et l'existence de lignes droites sur ces contours permet, jusqu'à un certain point, d'affirmer que le corps est cristallisé, comme une ombre chinoise permet de reconnaître un objet ; mais si le corps ne fournit pas de cristaux isolés, ce qui est le cas général, mais des macles formées par la réunion d'un certain nombre de cristaux, l'image des contours ne donne aucune indication sur l'état cristallin, ce contour étant irrégulier au plus haut point.

A vrai dire, l'observateur n'est pas totalement désarmé, mais les armes qu'il possède ne peuvent l'aider que dans l'examen de cristaux d'une dimension appréciable. Les microscopes binoculaires permettent de voir nettement par réflexion les petits cristaux secs qui apparaissent comme un très bel échantillon de minéralogie avec leurs faces très brillantes et diversement éclairées ; le relief est très marqué. Mais le grossissement de ces appareils, dans lesquels la distance frontale est volontairement grande pour permettre des dissections, est limité ; ils ne peuvent être utilisés pour l'examen de cristaux très petits. Les microscopes à prisme peuvent également être employés ; mais, pour cet usage, ils ne donnent pas de résultats satisfaisants. Les facettes des petits cristaux, étant très réfléchissantes, se montrent généralement déformées par des auréoles et, fréquemment, la couleur propre des cristaux disparaît en raison de la formation, au niveau qu'ils occupent, d'une image blanche de la source lumineuse.

Le problème à résoudre est analogue à celui de l'examen des surfaces d'alliage, mais il est plus complexe et plus difficile parce que les cristaux ont un relief considérable par rapport à leur grandeur, surtout lorsqu'ils sont groupés et aussi parce qu'ils sont très réfléchissants.

Evidemment, les cristaux microscopiques opaques ne peuvent être examinés au microscope que si on éclaire puissamment leur surface tournée vers l'objectif, autrement dit, si on les examine par réflexion. De la façon de produire cet éclairage résulte toute la réussite.

Des diverses constructions faites, nous ne retiendrons que deux. L'une, qui n'a pas été mise au point, consiste à éclairer latéralement les petits cristaux déposés sur une lame de verre ou sur une lame opaque, au moyen d'un fil rendu incandescent par le passage d'un courant électrique. Un fil fin de platine d'un cinquième de millimètre de diamètre et de 3 centimètres de longueur reçoit le courant de deux éléments Bunsen. Du fait de sa grande résis-

tance, il est porté au rouge blanc. Il est maintenu fixé à 1 millimètre au-dessus de la lame du microscope et à 10 millimètres environ en avant de l'objectif. Il projette une lumière très vive, mais rasante, sur les cristaux dont certaines faces s'éclairent vivement, tandis que les autres restent dans l'ombre, condition favorable à la vision. Cet éclairage permet l'emploi des objectifs 7 et 8. La vision est parfaite.

La méthode aurait besoin d'une mise au point fort longue pour offrir toute sécurité. D'une part, pour une faible variation dans l'intensité du courant, les fils fondent ; d'autre part, il se produit un échauffement marqué de la laine et des cristaux et dès lors un danger permanent pour les objectifs.

La seconde construction a été étudiée longuement et nous la décrirons en détail... Elle consiste dans l'emploi d'un très petit miroir concave interposé entre l'objectif et l'objet à examiner. Mais, avant d'entrer dans le détail de cette construction, il est indispensable de dire que l'emploi de ce miroir exige, pour donner tout son rendement, un éclairage fixe et puissant, en sorte que nous serons amenés à parler successivement du miroir, des taches opaques sur lesquelles on dépose les cristaux et de l'éclairage.

Le chimiste, après avoir observé les cristaux, est amené à en conserver la forme par l'image en vue de comparaisons et d'études diverses. Il est donc conduit à photographier les cristaux qu'il a vus. Dans une publication différente, nous nous proposons de donner des développements sur ce sujet.

Miroir concave. — Si on reçoit un faisceau parallèle de lumière sur un petit miroir concave placé sous l'objectif, les rayons lumineux se réfléchiront sur ce miroir suivant les lois bien connues de la réflexion et viendront se réunir au foyer du miroir. Si les cristaux à examiner sont placés au voisinage de ce foyer, ils seront très éclairés. Si le petit miroir est percé d'un trou à son centre qui corresponde à l'axe du microscope, on percevra avec netteté l'image amplifiée et très lumineuse des cristaux. Le système ne donnera tout ce qu'il peut donner que si l'œil ne perçoit pas directement la source lumineuse, c'est-à-dire si les cristaux reposent sur une tache opaque ayant sensiblement la grandeur du champ, assez petite pour que les rayons du faisceau lumineux éclairant, passant autour d'elle, viennent rencontrer la surface réfléchissante du petit miroir concave.

Le schéma suivant montre cette disposition (fig. 1).

MM' représente en coupe le miroir concave fixé sur l'objectif SS'.

L est la lame du microscope portant une tache opaque T.

O est le centre de courbure du petit miroir concave, F son foyer.

La figure montre que les menus objets placés sur la tache seront fortement éclairés par réflexion.

La construction du miroir concave ne doit pas être quelconque;

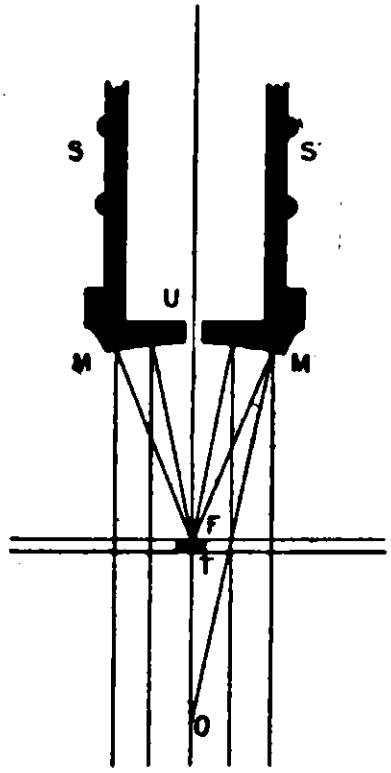


Fig. 1.

elle doit répondre à certaines conditions que nous allons développer ici :

1° La courbure donnée par le constructeur au miroir concave doit être telle que, pour la position de la mise au point, les rayons réfléchis par le miroir viennent converger sur l'objet à examiner;

2° D'après cela, il est nécessaire de construire un miroir spécial pour chaque objectif.

Pour construire un miroir qui réponde aux conditions énoncées, c'est-à-dire dont le foyer se trouve sensiblement coïncider avec l'objet à éclairer lorsque cet objet est au point, on commence par déterminer la distance de l'objectif à l'objet pour la position qui correspond à la mise au point. Pour y arriver, on munit le bouton de la vis micrométrique d'un cercle gradué en degrés et détermine d'abord la valeur du pas de la vis micrométrique. On dépose donc sur une lame de microscope placée sur la platine une lame de

verre ou de métal à faces parallèles dont l'épaisseur, supérieure à 5 millimètres, a été déterminée au Palmer; on fait buter l'objectif sur cette lame, on la retire doucement et on note de combien de tours complets et de fractions de tour exprimées en degrés il faut faire tourner la vis micrométrique pour buter sur la lame du microscope. L'épaisseur mesurée au Palmer, divisée par le nombre de tours, donne la valeur du pas de vis.

Possédant cette indication, on place sur la platine une préparation microscopique, telle qu'une préparation de diatomée ; on met rigoureusement au point, on note en degrés la position de la vis micrométrique, et on la fait tourner en comptant les tours et degrés jusqu'à ce que l'objectif bute sur la préparation. Le nombre de tours de 360° et de degrés totalisé, multiplié par la valeur du pas de la vis micrométrique, donne la distance de l'objectif à l'objet ou distance frontale pour l'objectif considéré.

Le rayon de courbure du petit miroir concave doit être le double de cette distance frontale. Le miroir est construit sur ces données.

Ce miroir, dont l'épaisseur au centre ne doit pas dépasser 1 millimètre, est percé d'un trou central. Le diamètre de ce trou central doit être voisin de 1 millimètre pour tous les objectifs. Trop petit, il laisse passer trop peu de lumière ; trop grand, il empiète sur la surface utile du miroir concave d'une façon nuisible.

Pour fixer les idées, l'objectif 3 de Nachet, combiné avec l'oculaire 2 sans tirage, a une distance frontale de $8^{mm},37$; le rayon de courbure du miroir sera $16^{mm},74$.

L'objectif 5 du même constructeur, avec l'oculaire 2 sans tirage, a une distance frontale de $1^{mm},409$; le rayon de courbure du miroir sera $2^{mm},818$;

3° L'ouverture MM' du miroir concave doit être égale ou inférieure au rayon de courbure.

Il est, en effet, facile de voir, par l'examen de la figure 2 que, le foyer du miroir étant à égale distance du centre de courbure et du miroir, si l'ouverture du miroir était plus considérable, par exemple si les bords MM' étaient reportés en II', on ne pourrait faire coïncider les objets déposés sur une lame plane avec le foyer du miroir F et l'on n'aurait pas de mise au point possible.

Pour atteindre le but avec sûreté, il faut que la distance qui sépare les deux bords opposés du miroir soit égale au plus au rayon de courbure de ce miroir. Ainsi le miroir peut être approché des objets à éclairer et les éclairer fortement sans les toucher et les écraser.

Il faut se hâter d'ajouter que, s'il convient de construire un

miroir pour chaque objectif, ce miroir fonctionne de façon satisfaisante lorsque l'on combine l'objectif avec des oculaires différents, la distance frontale n'étant pas influencée d'une façon considérable par la substitution des oculaires.

Le métal avec lequel il convient de construire le miroir doit être un métal blanc prenant bien le poli. Si les premiers essais ont été faits avec de l'étain, les constructions définitives ont été faites

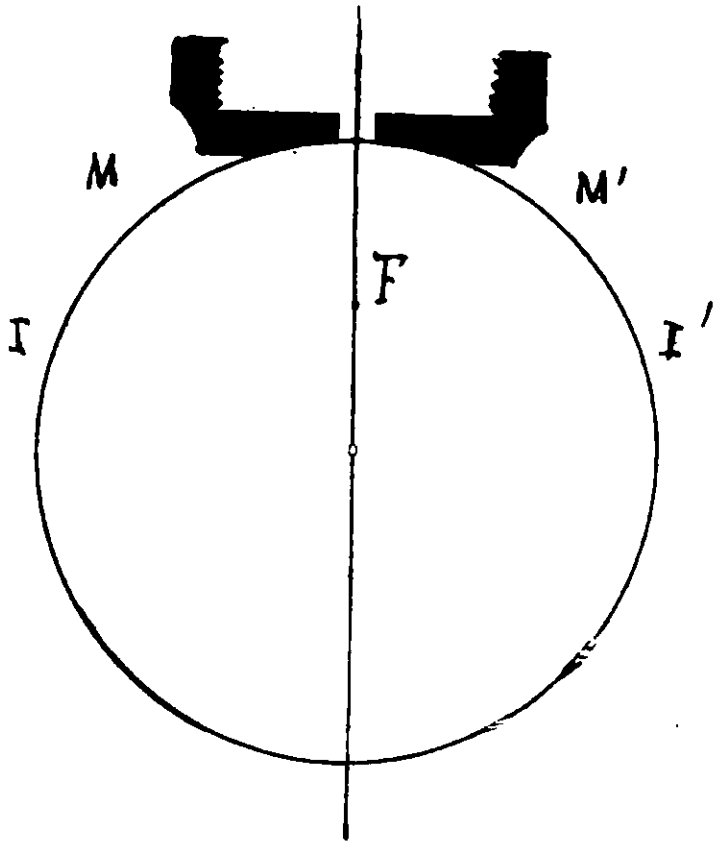


Fig. 2.

avec de l'argent pur. Ce métal se travaille bien et prend un beau poli. S'il a le défaut de noircir par les émanations sullhydriques, il reprend instantanément sa couleur et son poli quand on le frotte avec un peu de rouge d'Angleterre.

Taches opaques. — Les taches opaques doivent être régulièrement circulaires et de dimensions bien déterminées.

Les taches faites en déposant une gouttelette d'un liquide coloré sur une lame de verre et la desséchant ne sont pas entièrement opaques et sont très altérables. Nous avons été amenés à fabriquer de petits disques en découpant avec des emporte-pièce extrêmement petits des rondelles dans une lame mince constituée par une pâte de kaolin et de quartz pulvérisé. Ces petits disques sont cuits

au rouge, puis ils sont collés avec une trace d'adhésif, à intervalles réguliers sur une lame de microscope et recouverts d'une lamelle. Entre la lame et la lamelle, on fait une coulée de baume de Canada et rend la préparation stable au moyen de bandes de papier collées sur les bords.

Pour l'observation, les cristaux sont déposés sur la lamelle bien nettoyée, aux endroits occupés par un disque opaque.

Les disques, avant leur montage, peuvent d'ailleurs être teints de couleurs diverses; il est tout au moins utile d'en avoir de blancs et de noirs.

Ces disques ont été construits en quatre grandeurs que nous désignerons par les nos 1, 2, 3, 4 et il est bien évident qu'il faut employer un disque d'autant plus petit que l'on emploie un objectif plus puissant.

Voici les dimensions de ces disques :

Numéro.	Diamètre en millimètres.
1	3mm
2	2
3	1,5
4	0,75

Dans la pratique des observations, il est utile de connaître quel est le disque qui convient le mieux pour un grossissement déterminé, c'est-à-dire qui couvre exactement le champ sans le déborder. Le tableau suivant en donne une idée.

Numéro du plus petit disque couvrant complètement le champ pour diverses combinaisons d'objectifs et d'oculaires (oculaires et objectifs de Nachet).

Nature de la combinaison.			Numéro du disque.
Objectif 3	Oculaire	H n° 1	n° 1 (3 mm.)
— 3	—	H n° 2	n° 1 (3 mm.)
— 3	—	H n° 3	n° 2 (2 mm.)
— 3	—	H n° 4	n° 2 (2 mm.)
— 3	—	C n° 12	n° 3 (1mm,5)
— 3	—	C n° 18	n° 3 (1mm,5)
— 5	—	H n° 1	n° 3 (1mm,5)
— 5	—	H n° 2	n° 3 (1mm,5)
— 5	—	H n° 2	n° 4 (0mm,75)
— 5	—	H n° 4	n° 4 (0mm,75)
— 5	—	C n° 12	n° 4 (0mm,75)
— 5	—	C n° 18	n° 4 (0mm,75)

Éclairage. — Si l'emploi du petit miroir concave donne quelques résultats lorsqu'on s'éclaire par la lumière du jour et le miroir du microscope, on n'arrive à un résultat tout à fait intéressant qu'en se servant d'un éclairage artificiel intense, nécessaire surtout pour les forts grossissements.

Pour la construction de cet éclairage, nous nous sommes écartés totalement des usages qui consistent, dans les cas semblables, à produire l'éclairage par une source de grande dimension, telle qu'un bec Auer ou une lampe Nernst et à envoyer la lumière sur la préparation au moyen du miroir du microscope.

Supprimant le miroir du microscope, nous avons placé au-dessous de la platine du microscope et dans son axe une lampe électrique à incandescence très petite et rendu les rayons émis par cette lampe parallèles au moyen d'une petite lentille.

On ne se rend en général pas assez compte de ce fait, que, pour éclairer le champ du microscope, champ qui a au plus 2 à 3 millimètres de diamètre, ou le miroir concave dont les dimensions sont du même ordre, il n'est pas besoin d'une source lumineuse volumineuse. C'est ainsi qu'une lampe de 2 volts ou de 3 volts de 1 à 2 centimètres de diamètre, engagée dans le tube d'un oculaire dont on a supprimé la lentille inférieure, donne un éclairage suffisant à la plupart des cas. La lampe est placée de telle façon que le filament métallique incandescent soit au foyer de la lentille supérieure de l'oculaire et produit un faisceau de lumière à rayons parallèles.

L'idéal serait d'obtenir une lampe de forme lenticulaire ne portant pas de pointe de verre à son extrémité, ayant un filament métallique constitué par une spire à forme générale de pastille et que l'on pourrait disposer verticale dans le tube d'éclairage. Faute de mieux, on emploie des lampes dont le filament a la forme d'une S.

La source d'électricité produisant l'incandescence des lampes peut être soit un accumulateur, soit le courant du secteur dont le voltage est réduit.

De toute façon, il est avantageux de faire les observations dans une pièce obscure et même dans un cabinet noir. La perception des images y gagne beaucoup.

Il semble que l'éclairage que nous venons de décrire, éclairage qui donne les meilleurs résultats avec les préparations microscopiques transparentes de tout ordre, puisse avantageusement remplacer le miroir du microscope. L'avantage en est que l'on a

un éclairage toujours prêt, toujours identique à lui-même et que l'on peut tempérer, pour ne pas fatiguer l'œil, par interposition de petits écrans en papier de soie ou en papier paraffiné.

Cet éclairage fixe est indispensable pour la photographie; nous reviendrons plus tard sur ce point.

Résumé. — Ainsi donc, en résumé, l'appareil que nous proposons pour l'examen des cristaux opaques comprend un microscope ordinaire dont les objectifs portent à leur partie inférieure un petit miroir concave percé d'un trou; — un éclairage fixe de très petite dimension placé dans l'axe du microscope et constitué par une très petite lampe à incandescence à filament en S ou en pastille dont la lumière est rendue parallèle par une petite lentille, qui, dans l'espèce, est la lentille supérieure d'un des oculaires 1, 2, 3; — une lame portant des disques opaques protégés par une lamelle sur laquelle on dépose les cristaux à examiner.

Résultats. — Au cours de cette étude que nous avons poursuivie pendant plusieurs années, nous nous sommes beaucoup servi pour suivre les améliorations de la construction, de cristaux de siliciures métalliques qui nous ont été donnés obligeamment par M. le professeur Lebeau, siliciures de chrome, de fer, de nickel, etc. Ces cristaux, obtenus par voie sèche, d'un éclat métallique, sont merveilleux de netteté et on ne se lasse pas de les observer. Nous nous sommes aussi servi de cristaux presque noirs, également d'un grand éclat et d'une grande netteté de forme, les iodures de mercurammonium cristallisés Hg^2AzI et $Hg^7H^2AzI^4$ que l'un de nous a préparés, ainsi que de cinabre artificiel, de chloroiridates qui sont ternes et noirs à l'œil nu.

Dans tous les cas, on observe avec netteté la forme des cristaux, leurs facettes diversement éclairées, leur couleur, comme en témoignent les photographies que nous avons faites et qui sont loin de reproduire l'image toujours brillante que l'œil perçoit.

Laboratoire Central d'étude et d'analyse, Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 37. — Recherches sur la cellulose et ses éthers (II). Stabilité et viscosité des nitrocelluloses (1); par M. J. DUCLAUX.

(18.4.1921)

Il est connu depuis longtemps que les traitements que l'on peut faire subir à un échantillon de nitrocellulose influent sur la visco-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1920, t. 27, p. 414.

sité de ses solutions. En particulier, si cet échantillon est longuement chauffé, et par suite partiellement altéré, la viscosité de ses solutions est bien moindre qu'au début. Les expériences de M. R. Fric (1) ont montré que la viscosité décroit régulièrement à mesure que l'altération progresse, de telle sorte que la mesure des viscosités est un moyen extrêmement commode pour suivre la marche de la décomposition, et par suite aussi pour étudier la stabilité des nitrocelluloses.

A l'occasion d'un travail plus étendu, j'ai repris et développé les expériences de M. R. Fric. Les questions à résoudre étaient les suivantes :

1° La diminution de viscosité, corrélative d'une altération de la nitrocellulose, est-elle un fait absolument général?

2° Est-il possible, comme le propose M. Fric, d'établir un rapport constant entre la diminution de viscosité et le degré de décomposition?

3° Ce rapport une fois connu, permet-il de déterminer la stabilité d'une nitrocellulose par des mesures de viscosité?

4° En supposant que ce soit possible, quels sont les avantages de cette méthode?

Méthode expérimentale.

Pour pouvoir répondre à ces questions, j'ai fait une série d'expériences consistant à chauffer pendant un certain temps des échantillons de nitrocellulose (47 préparations différentes) et à déterminer simultanément sur chacun la variation de la viscosité et la perte de poids.

La perte de poids a été choisie comme le signe de l'altération de la nitrocellulose. Ce signe n'est pas le seul et d'autres sont employés couramment, notamment dans les méthodes d'épreuves officielles des différents pays : ce sont par exemple le dégagement de vapeurs acides ou de gaz nitreux. J'ai préféré ne pas avoir recours à ces méthodes pratiques, parce que leur signification théorique n'est pas claire. Au contraire la perte de poids a un sens très net, la perte de poids ne pouvant se produire sans décomposition ni celle-ci sans perte de poids, quels que soient les produits de la décomposition, à la seule condition que quelques-uns de ceux-ci soient gazeux, ce qui est bien toujours le cas.

(1) C. R., t. 154, p. 31.

S'il était possible d'écrire la formule de la réaction de décomposition, la marche de cette décomposition pourrait être suivie en déterminant à chaque instant la quantité de nitrocellulose ayant participé à la réaction : en l'absence de ce procédé, seul parfait théoriquement, nous suivrons cette marche en déterminant à chaque instant la quantité de nitrocellulose ayant disparu.

Les comparaisons entre la variation de la viscosité et la perte de poids ont été faites de la manière suivante :

Un échantillon de poids P, pesé après séchage dans une étuve à 35°, est placé dans une étuve à 100° ou à 110°. Un second échantillon de même poids est conservé comme témoin.

L'étuve est disposée de manière que l'air soit constamment renouvelé autour de l'échantillon chauffé. Après un temps variable, de 1/2 à 23 heures, celui-ci est retiré de l'étuve, refroidi dans l'air sec et pesé. La différence avec la première pesée donne la perte de poids. L'échantillon est alors dissous dans un poids connu d'acétone, en même temps que le témoin, et la viscosité des deux solutions est mesurée après 24 heures, durée suffisante pour que la viscosité, qui décroit dans les premières heures, ait acquis sa valeur définitive. Les mesures se font au thermostat à 25° dans le viscosimètre bien connu de Ostwald.

La perte de viscosité doit être exprimée par un nombre, pour pouvoir être comparée à la perte de poids qui est exprimée en 0/0. Pour calculer ce nombre que j'appellerai dorénavant l'*altération* de la nitrocellulose, on commence par déterminer la courbe qui relie la concentration des solutions de nitrocellulose non chauffée avec la viscosité de ces solutions. Cette courbe (qui est naturellement variable avec la nature de la nitrocellulose) permet de connaître la concentration d'une solution d'après la mesure de la viscosité.

La mesure de viscosité faite sur le témoin non chauffé, en solution acétonique comme je l'ai dit, donne un point de la courbe puisque pour cette solution on connaît à la fois la concentration (C) et la viscosité. La mesure de viscosité faite sur l'échantillon chauffé donne un nombre qui correspond sur la courbe à une concentration c inférieure à celle du témoin puisque la viscosité a diminué. La différence entre C et c est d'autant plus grande que l'altération de la nitrocellulose est plus profonde. Nous prendrons comme mesure de cette altération la valeur du rapport

$$\frac{C - c}{C}$$

Voici à titre d'exemple la marche d'une expérience. Échantillon n° 5 :

Viscosité : pour	.....	C = 3.22 %	η = 0,0814
—	.....	2.36	0,0461
—	.....	1.27	0,0170
—	.....	0	0,0010

0.1258 g. de cette nitrocellulose sont chauffés 2 h. 1/2 à l'étuve à 100°, puis dissous dans 7.94 g. d'acétone. La perte de poids a été de 0.0194 g. ou 15.4 0/0. La viscosité de la solution est 0.00525.

La concentration C est celle de 0.1258 dans 7.94 ou 1.56 0/0. La concentration *c* est celle d'une solution de nitrocellulose non chauffée qui aurait la viscosité 0.00525 : d'après la courbe elle est égale à 0.22. L'*altération* est donc :

$$\frac{1.56 - 0.22}{1.56} = 0.86$$

c'est-à-dire que tout se passe au point de vue viscosité comme si 86 0/0 de la nitrocellulose avaient disparu, ou bien s'étaient changé en un produit de viscosité nulle. Comme effectivement après un chauffage prolongé la viscosité devient presque nulle, on voit que cette définition de l'altération suit la réalité d'assez près. Elle a de plus l'avantage d'être indépendante de la concentration si celle-ci n'est pas trop variable, par exemple dans les limites de 1 à 3 0/0 que j'ai utilisées dans mes essais. Remarquons enfin que l'altération 0 correspond effectivement à une dégradation nulle et l'altération 1 à une dégradation totale.

J'ai fait, conformément à ce plan, 47 essais portant sur autant de variétés différentes de nitrocellulose : poudre B, poudre B après extraction de la diphénylamine, coton azotique du commerce (3 échantillons différents), coton nitré au laboratoire et stabilisé par plusieurs méthodes, notamment par ébullition dans l'eau, le carbonate de soude, l'acide sulfurique dilué, etc. Les cotons étaient étudiés soient tels quels, soit gélatinisés et coulés en plaques dont l'épaisseur a varié de 0.04 à 0.7 mm. Les solvants employés pour les gélatiniser ont été l'alcool-éther, l'acétone, l'alcool méthylique, l'alcool camphré, l'oxyde de mésityle, les formiates de méthyle, éthyle, isoamyle, isobutyle. La durée de chauffage, à 100° ou à 110°, a varié de 0 à 23 heures, et corrélativement les altérations mesurées ont varié de 0 à 0.98. On voit que les conditions de l'expérience ont été variées autant que possible.

La durée de 23 heures à 110° est suffisante pour que les nitro-

celluloses les plus stables, telles par exemple que les poudres B ayant satisfait aux épreuves de réception (en 1913) subissent déjà une altération notable, c'est-à-dire pour que leur viscosité baisse sensiblement.

Résultats.

Les expériences ont fourni la réponse aux quatre questions posées au début.

1° Comme on pouvait s'y attendre, la diminution de viscosité est un fait absolument général. Aucun échantillon n'y échappe, quel que soit son mode de préparation. Il n'y a jamais jaunissement, altération physique, dégagement de vapeurs acides ou nitreuses sans que la viscosité diminue en même temps.

2° Pour établir une relation entre la perte de poids et la diminution de viscosité, j'ai placé tous les points obtenus sur un même graphique, en portant en abscisse les valeurs de la perte de poids en 0/0 et en ordonnée la valeur de l'altération comme elle a été définie plus haut. Ce graphique est reproduit dans la figure ci-contre.

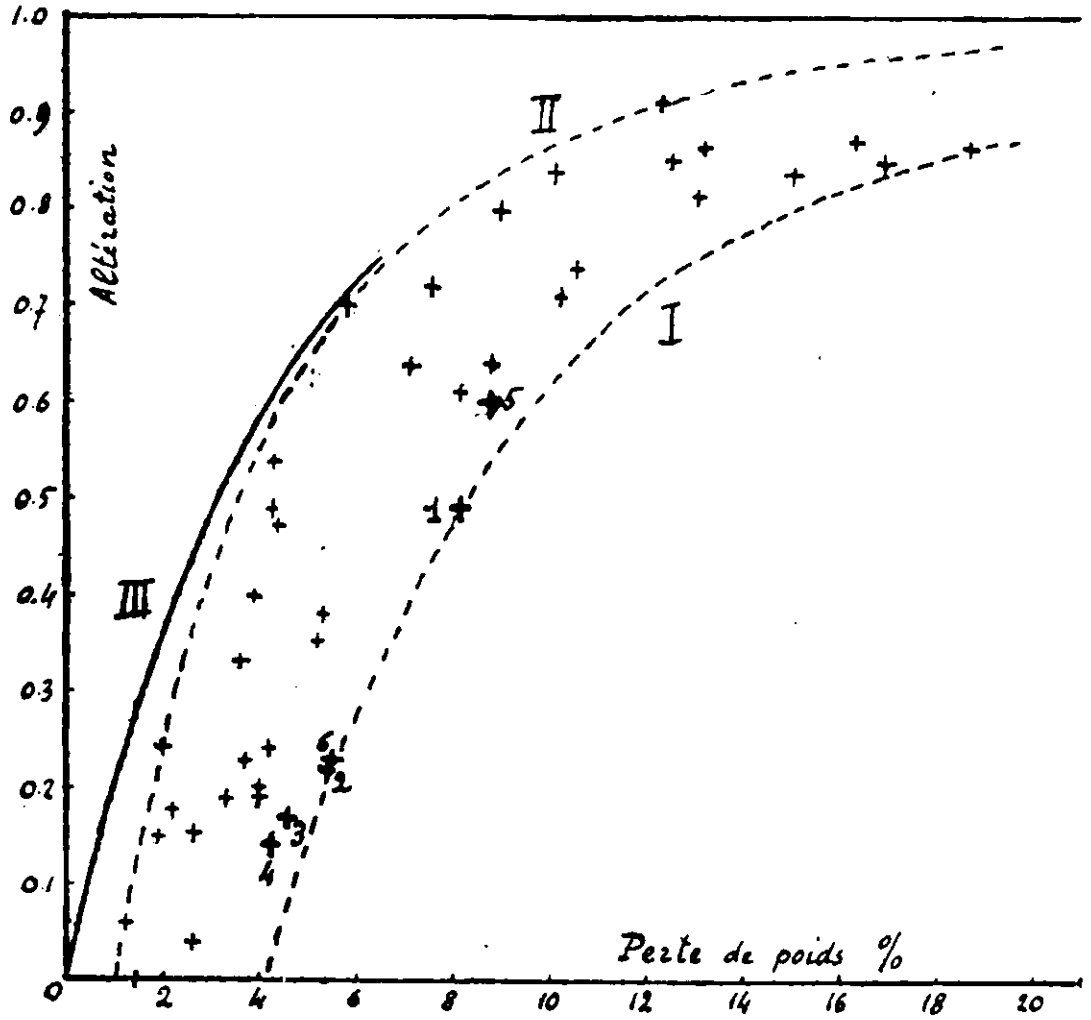
Comme on le voit, tous les points sont à l'intérieur d'une bande comprise entre deux courbes parallèles I et II. Cette bande est assez étroite : sa largeur, comptée horizontalement, correspond à une différence de 4 0/0 dans les pertes de poids, ce qui est peu par rapport à la perte de poids totale que peut subir une nitrocellulose en se décomposant, même sans combustion.

Si tous les points étaient sur une même courbe, par exemple sur la courbe I, cela voudrait dire qu'il y a une relation absolument étroite entre la perte de poids et la variation de viscosité, cette relation étant *la même quel que soit le mode de préparation de la nitro-cellulose et quelles que soient les conditions de l'expérience.*

Si au contraire les points étaient distribués dans tout le plan, cela voudrait dire qu'il n'y a aucune relation générale entre les deux variations de poids et de viscosité. Il est évident d'après l'aspect du graphique que nous sommes beaucoup plus près de la première hypothèse que de la seconde. Malgré l'extrême diversité des conditions expérimentales, la bande qui contient tous les points ne couvre en effet que 1/25 environ de la surface sur laquelle ils pourraient être distribués.

Mais l'accord est en réalité bien meilleur, si on tient compte de la perturbation qu'apporte dans les mesures la présence de traces d'eau ou de solvants dans les échantillons soumis aux expériences. L'élimination de ces traces, à une température assez basse pour ne pas amorcer la décomposition de la nitrocellulose, aurait

entrainé de plus grandes difficultés expérimentales sans amener à une plus grande certitude, car il est impossible de jamais affirmer que l'élimination est complète. J'ai préféré y renoncer : les échantillons étaient seulement, avant la pesée, laissés plusieurs heures dans une étuve à 35°. Ils en sortaient en apparence secs et sans odeur : mais on ne peut accepter ceci comme une preuve si on



pense à l'extrême lenteur avec laquelle la nitrocellulose abandonne les dernières traces de solvants, surtout quand ceux-ci sont peu volatils (le camphre dans le celluloïd par exemple). Il était donc nécessaire que dans ces conditions les échantillons contiennent quelques matières volatiles. Celles-ci s'éliminaient rapidement à 100° dans un courant d'air : il en résultait une variation de poids sensible, qui ne doit pas être rapportée à l'altération de la nitrocellulose. Tous les points du graphique sont donc *trop à droite* d'une quantité égale à celle du solvant qu'ils retenaient au moment de la première pesée.

Si cette explication est exacte, on doit s'attendre à trouver les

plus grands écarts vers la droite pour les échantillons qui, pour une raison ou pour une autre, devaient contenir plus d'humidité ou plus de solvant. C'est bien ce que l'on constate. En se reportant aux cahiers d'expériences on voit que :

Le point **1** correspond à une pellicule très épaisse ($0^{mm},65$).

Les points **2** et **3** à des échantillons non desséchés avant pesée, par exception.

Les points **4**, **5**, **6** à des échantillons coulés à partir de collodions contenant des produits peu volatils (formiate d'isobutyle, oxyde de mésityle).

Une autre vérification est fournie par la poudre B qui est très stable : dans **5** expériences la perte de poids a été de **1.7-1.9-1.4-2.0-1.5** 0/0 avant qu'aucune dégradation pût être observée, et cette perte de poids obtenue en **3** heures n'augmentait ensuite que très lentement (0,5 0/0 en **12** heures). Il est évident qu'elle était due au départ du solvant.

Pour toutes ces raisons il est certain que la largeur de la bande contenant les poids figuratifs du graphique est due, au moins pour la plus grande partie, à la présence de petites quantités de solvants (de **1** à **4** 0/0) dans les échantillons examinés.

Il y a donc certainement une relation entre la perte de poids et la diminution de viscosité. Cette relation est représentée par une courbe III passant par l'origine et parallèle aux courbes qui limitent la bande à droite et à gauche. Cette courbe laisse à droite, comme elle doit le faire, tous les points expérimentaux. Il est possible qu'elle ne soit pas infiniment mince comme une courbe géométrique et qu'il faille la considérer plutôt comme une bande d'une certaine largeur. Mais cette largeur est faible et pour les convenances de la pratique nous pouvons la supposer nulle, ce qui conduit à donner la table de correspondance suivante :

Perte de poids 0/0.	Altération.
0	0
1	0.20
2	0.35
3	0.50
5	0.65
10	0.9

l'altération étant définie en fonction de la diminution de viscosité comme il a été dit plus haut.

3° On peut considérer comme établi, d'après ce qui précède, que les mesures de viscosité permettent de suivre la décomposition

d'une nitrocellulose, et par suite d'en connaître la stabilité. C'est la réponse à la troisième question que nous nous étions posée ;

4° Il nous reste à voir quels sont les avantages et les inconvénients de cette méthode.

L'inconvénient, bien facilement évitable, est la nécessité d'attendre plusieurs heures pour la mesure de la viscosité, si on veut que cette mesure ait toute la précision possible. Cet inconvénient a été pour moi assez sérieux, parce qu'il ne m'a pas été possible d'opérer toujours dans les mêmes conditions. Il ne se présenterait pas dans un service régulièrement organisé, ayant par exemple pour consigne de faire toutes les mesures deux heures après la dissolution. Ces mesures seraient aussi comparables que l'étaient les miennes après 24 heures.

Les avantages de la méthode font plus que compensation à ce léger inconvénient. En premier lieu, les mesures sont possibles avec de très petites quantités de matière, de l'ordre du décigramme, sans que la précision en souffre.

Les mesures sont quantitatives, sans cependant que la mise en œuvre du procédé exige un appareillage compliqué. Celui-ci se réduit en fait à un thermostat et à quelques tubes viscosimètres de la forme la plus simple.

Un avantage très important résulte de ce que la mesure porte sur *toute la masse* de la nitrocellulose chauffée : ce résultat n'est pas obtenu de manière certaine par les méthodes (qualitatives ou quantitatives) dans lesquelles on décèle ou mesure par un moyen quelconque un dégagement gazeux. En effet l'origine de ce dégagement est inconnue : on ne sait s'il provient de la surface ou de la profondeur. Quand les feuilles de poudre sont un peu épaisses, le gaz produit dans leur épaisseur met un certain temps à se diffuser, et ce temps n'est pas constant, car l'état physique et la porosité de la nitrocellulose sont très variables.

La méthode reste la même, quelles que soient les substances stabilisatrices ajoutées à la nitrocellulose (notamment la diphénylamine) et les résultats conservent la même signification, ce qui n'est pas vrai dans les méthodes reposant sur la mesure de dégagements gazeux puisque la diphénylamine a justement pour but d'éviter ces dégagements gazeux, même si la décomposition se produit.

Tout en présentant ces avantages théoriques, la méthode des viscosités ne semble pas avoir une sensibilité moindre que celle des autres méthodes. Une perte de poids de 1 0/0 correspond, comme nous l'avons vu, à une altération de 20 0/0, c'est-à-dire à

une diminution de viscosité qui est en général de l'ordre de 40 0/0, la viscosité tombant par exemple de 100 à 60. Or les mesures de viscosité se font facilement à 1 0/0 près : on peut donc déceler une dégradation de la nitrocellulose correspondant à une perte de poids de 1/4 0/00, ce qui correspond à un dégagement d'oxyde azotique de 1/10 de centimètre cube au plus par gramme de poudre. Supposant maintenant que tout cet oxyde est transformé en acide, il donnera la quantité d'acide contenue dans moins de 1 goutte de liqueur décime, c'est-à-dire la plus petite quantité qui intervienne pratiquement en analyse.

La sensibilité est donc comparable à celles des méthodes connues et pratiquées, même purement qualitatives. Pour faire la comparaison plus complète il faudrait procéder à des expériences dirigées spécialement vers ce but. Je n'ai pas entrepris ce second travail, le but poursuivi étant seulement d'attirer l'attention sur les services que peut rendre la mesure des viscosités dans l'appréciation de la stabilité des nitrocelluloses.

Résumé.

1° Quand une nitrocellulose est chauffée, la viscosité de ses solutions diminue. Cette diminution est un fait absolument général ;

2° Il y a une relation étroite entre la diminution de la viscosité et la perte de poids de la nitrocellulose. En pratique la connaissance d'une de ces deux quantités suffit à déterminer l'autre ;

3° L'étude des variations de viscosité d'une nitrocellulose au cours d'un chauffage prolongé donne un très bon moyen de suivre la dégradation de cette nitrocellulose, et par suite d'en déterminer la stabilité ;

4° La méthode de détermination de la stabilité, reposant sur des mesures de viscosité, présente de sérieux avantages sur les méthodes courantes et ne semble pas leur être inférieure au point de vue de la sensibilité.

(Institut Pasteur, 1913-1914.)

N° 38. — Tensions des vapeurs des mélanges d'alcool à 95° et d'éther; par M. L.-J. OLMER.

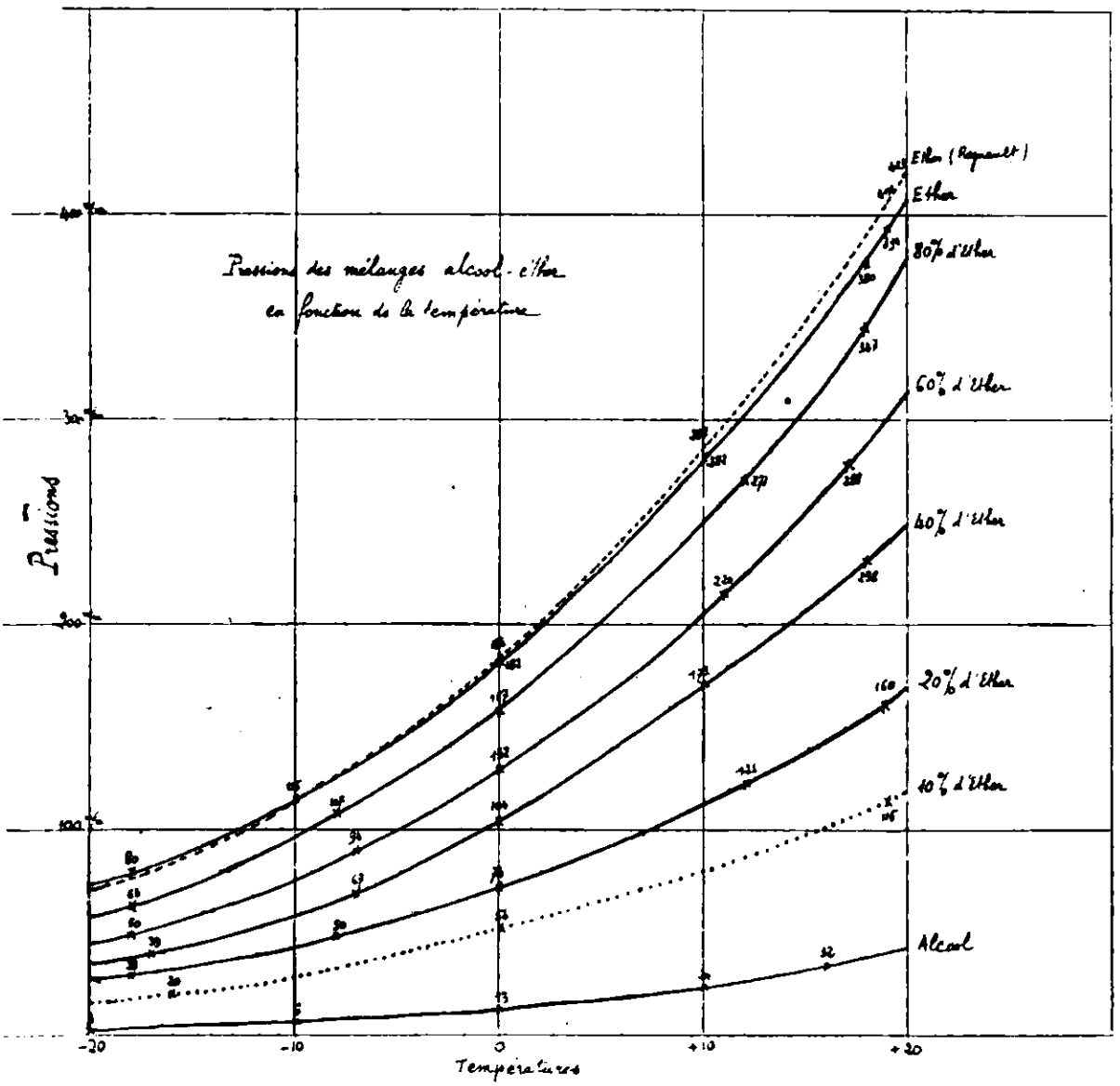
(8.4.1921).

La méthode employée est la méthode statique (1); le mélange d'alcool et d'éther est introduit dans un récipient où on a fait le

(1) Une étude analogue a été faite antérieurement à la mienne, par M. Braidy, ingénieur-chimiste, alors au Service des Poudres, qui a employé la méthode

vide ; on le porte à une température déterminée, on lit la pression sur un tube barométrique.

L'éther employé, purifié par séjour sur le sodium et distillation sur le sodium, a une densité 0,720 à 15° (66°, 2 B.). L'alcool



est purifié par distillations sur la chaux vive, puis ramené à marquer 95° à 15° par addition d'eau distillée. Les mélanges sont faits par pesées.

Le ballon laboratoire a une capacité de 250 cc. et placé dans un grand récipient où on met le mélange réfrigérant ; il est en commu-

de la première ébullition des mélanges sous pression réduite à différentes températures ; la note rendant compte des résultats de cet auteur a été adressée à la Direction générale des Poudres le 27 mai 1914, mais n'a encore été publiée dans aucun périodique.

nication avec une trompe à mercure et un tube barométrique de 8 mm. de diamètre intérieur pour éviter les corrections de capillarité; les hauteurs sont mesurées par une glissière divisée en millimètres, dont la pointe inférieure est au contact avec le mercure de la cuve. Le thermomètre plonge dans le liquide du ballon-laboratoire ; les températures sont mesurées au 1/2 degré près. Le mercure de la trompe est soigneusement séché à l'étuve avant chaque opération. Les températures du ballon-laboratoire, comprises entre — 18° et + 20°, sont toujours inférieures à la température du baromètre.

On fait le vide dans le ballon (4 à 5 heures), puis on le refroidit, puis on introduit 100 cc. environ du mélange, déjà porté à la température du mélange réfrigérant. On fait fonctionner la trompe pendant cinq minutes pour chasser les gaz dissous. Je me suis assuré que, à ce moment, tous les gaz sont chassés, et que dans le cas le plus défavorable — température 20°, et proportion d'éther dans le mélange liquide 10 0/0 — les 100 cc. employés étaient suffisants pour que la composition du liquide ait assez peu varié pour que la précision obtenue soit supérieure à celle que donne le thermomètre.

Température	Alcool.		10 0/0 éther.	20 0/0 éther.	40 0/0 éther.	60 0/0 éther.	80 0/0 éther.	Éther.	
	Regnault.	Trouvé.						Trouvé.	Regnault.
19°	»	»	115	160	»	»	»	394	407
18	»	»	»	»	238	»	317	380	390
17	»	»	»	»	»	288	»	»	»
16	32	32	»	»	»	»	»	»	»
12	»	»	»	121	»	»	271	»	»
11	»	»	»	»	»	220	»	»	»
10	24	22	»	»	171	»	»	282	287
0	13	12	51	74	104	132	157	182	184
— 7	»	»	»	»	67	94	»	»	»
— 8	»	»	»	50	»	»	107	»	»
—10	6	6	»	»	»	»	»	115	115
—16	»	»	20	»	»	»	»	»	»
—17	»	»	»	»	39	»	»	»	»
—18	»	»	»	28	»	50	63	80	78

Les résultats sont représentés par le tableau et le graphique ci-dessus. On a vérifié la valeur de la méthode en opérant sur l'alcool à 95° et sur l'éther pur.

Pour l'alcool, les différences sont insignifiantes; pour l'éther, surtout aux hautes températures, les différences sont assez grandes; elles dépassent 10 mm. à 20°. Les causes d'erreur faciles à imaginer — rentrées d'air par les robinets, gaz insuffisamment chassés — donneraient des erreurs en sens inverse. Comme l'équilibre semblait bien atteint, je pense que les erreurs proviennent du thermomètre.

Les résultats sont assez bien représentés par la formule empirique :

$$P = a + (b - a)x^n \qquad \text{avec} \quad n = 0,7$$

où P est la pression du mélange, a et b les pressions maxima de l'alcool et de l'éther à la température considérée, x le °/₀ d'éther dans le liquide. Cette formule est commode, mais n'a aucune valeur théorique; d'ailleurs n décroit légèrement quand la température s'élève, et augmente un peu quand x augmente, comme le montre le tableau suivant :

Valeurs de n.

Température.	20 0/0 éther.	40 0/0 éther.	60 0/0 éther.	80 0/0 éther.	Moyenne.
18°	0,71	0,62	0,61	0,60	0,64
10°	0,68	0,63	0,65	0,68	0,63
6°	0,64	0,68	0,70	0,77	0,70
— 7°	0,63	0,81	0,74	0,85	0,76
— 18°	0,64	0,83	0,80	0,75	0,75
Moyenne.	0,66	0,71	0,70	0,73	0,70

N° 39. — Composition de la phase gazeuse des mélanges alcool-éther en fonction de la phase liquide, par M. L.-J. OLMER.

(22.4.1921).

L'éther employé a été distillé sur du sodium, il a comme densité 0,720 à 15°; l'alcool est à 95° à 15°; le mélange contient donc de l'eau; mais ces études avaient pour but l'établissement de points de rosée dans les appareils de récupération industriels, où l'alcool est mesuré à 95°. On a donc dosé ensemble l'alcool et l'eau.

Le principe de la méthode est le suivant : le mélange liquide est introduit dans un récipient où on a fait le vide, et porté à une

température déterminée. Quand l'équilibre est atteint, on fait passer le mélange gazeux, qui n'est plus au contact de la phase liquide, sur des tubes absorbants tarés qui absorbent les uns l'alcool et l'eau, les autres l'éther.

L'appareil est le suivant : un flacon A (1850cc) plein de mercure sec est relié, *a*) à un tube barométrique, *b*) à un flacon B où on fait le vide à la trompe à mercure, *c*) à un ballon K où on a fait le vide, par l'intermédiaire de tubes absorbants contenant, les premiers, de la chaux sodée et de la potasse caustique pour absorber l'alcool, les autres de la ponce sulfurique pour absorber l'éther. Un robinet à 3 voies permet d'envoyer dans ces tubes absorbants un courant d'azote atmosphérique bien sec et bien privé d'oxygène pour empêcher l'oxydation de l'alcool en présence de potasse.

On remplit les tubes absorbants d'azote à la pression atmosphérique, on les tare et on y fait le vide. Puis on fait le vide dans le flacon B. On y introduit 100 cc. du mélange alcool-éther déjà porté à la température de B. Quand l'équilibre de température est établi, on le met en communication avec le ballon A, et on fait couler très lentement le mercure par le bas, à l'aide d'un tube de 1 mètre de haut; on aspire ainsi le mélange gazeux de B assez lentement pour qu'il y ait constamment équilibre entre les deux phases et que la température ne varie pas; l'opération dure de 1 à 2 heures. Quand A est vide de mercure, on ferme la communication avec B, et on a ainsi un volume connu de la phase gazeuse sous la pression mesurée par le baromètre. On le met en communication par l'intermédiaire des tubes absorbants avec le ballon vide K en ouvrant très peu le robinet, et on remplit A très lentement de mercure par un tube plongeant dans le fond; on fait passer ainsi toute la vapeur sur les tubes absorbants; l'opération dure 4 heures environ.

Alors on lait passer un courant lent d'azote dans les tubes absorbants et on les pèse. L'appareil était disposé de telle façon qu'on pouvait vider B, le sécher et le remplir d'un nouveau mélange sans démonter une seule fermeture.

Résultats. — Il est commode d'avoir les résultats à des températures toujours les mêmes, — 20°, — 10°, 0°, + 10°, + 20°. On ne peut pas avoir exactement ces températures avec les bains. J'ai fait alors une première série de courbes en portant en abcisses les températures, et en ordonnées la proportion d'éther 0/0 trouvée dans la vapeur; on aura par interpolation les nombres correspondant aux températures désirées. Voici les résultats qui ont servi à construire ces courbes :

Température.	Liquide à 75 0/0 d'éther.	Liquide à 50 0/0 d'éther.	Liquide à 20 0/0 d'éther.	Liquide à 10 0/0 d'éther.	Liquide à 5 0/0 d'éther.
— 17°	»	»	»	57	»
— 16°	»	85,5	»	»	42
— 12°	95	»	75	»	»
— 8°	»	»	»	61	»
0°	96	91	79	64,5	56
13°	»	94	»	»	»
15°	98	»	86	»	»
21°	»	»	»	75	66
24°	98,5	95	»	»	»
25°	»	»	87,5	»	68

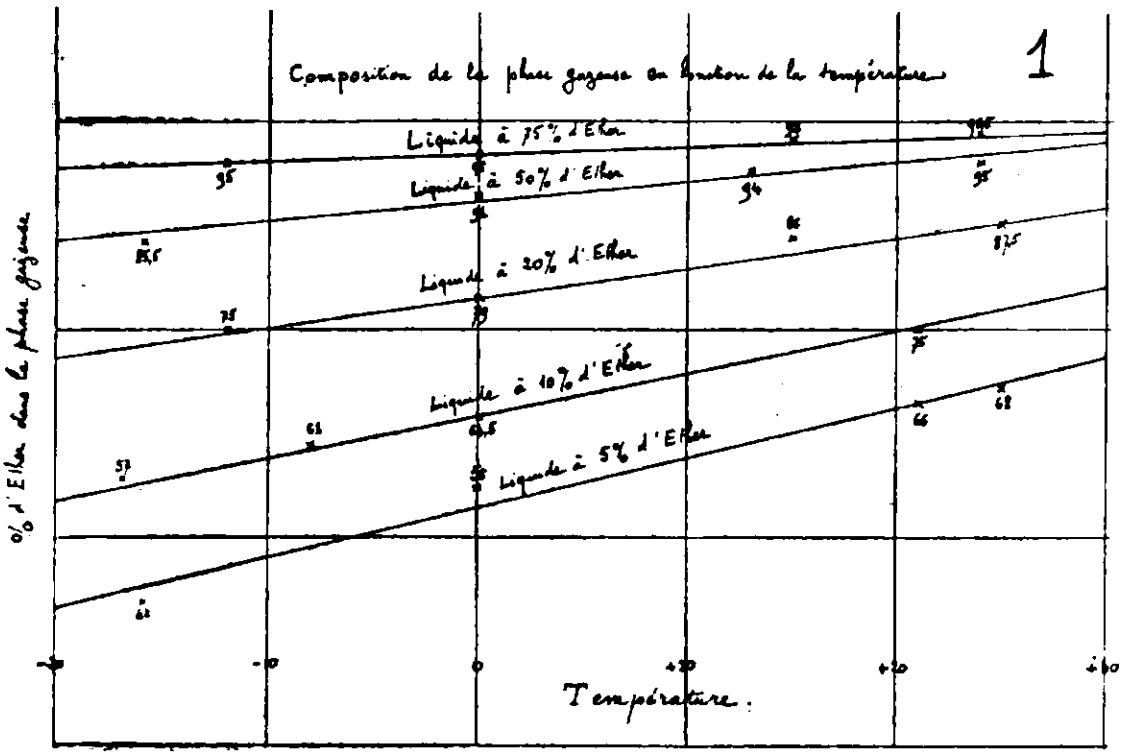


Fig. 1.

L'examen des courbes montre que, pour le mélange liquide à 75 0/0 d'éther, les 4 points sont en ligne droite; de même pour le mélange liquide à 50 0/0. Ils ne sont plus en ligne droite pour 20 0/0, et surtout 10 0/0 et 5 0/0, mais ils n'indiquent pas des courbes ayant la concavité dans le même sens. Or, les résulats deviennent moins sûrs pour les mélanges trop pauvres en éther, car il est difficile de retenir absolument tout l'alcool par la potasse;

l'erreur relative est insignifiante pour les mélanges riches en éther, mais énorme pour les autres. C'est ainsi que je n'ai pu avoir aucun résultat pour le mélange à 1 0/0 d'éther; la composition de la phase gazeuse me donnait des nombres variant d'une expérience à l'autre de 7 à 43 0/0.

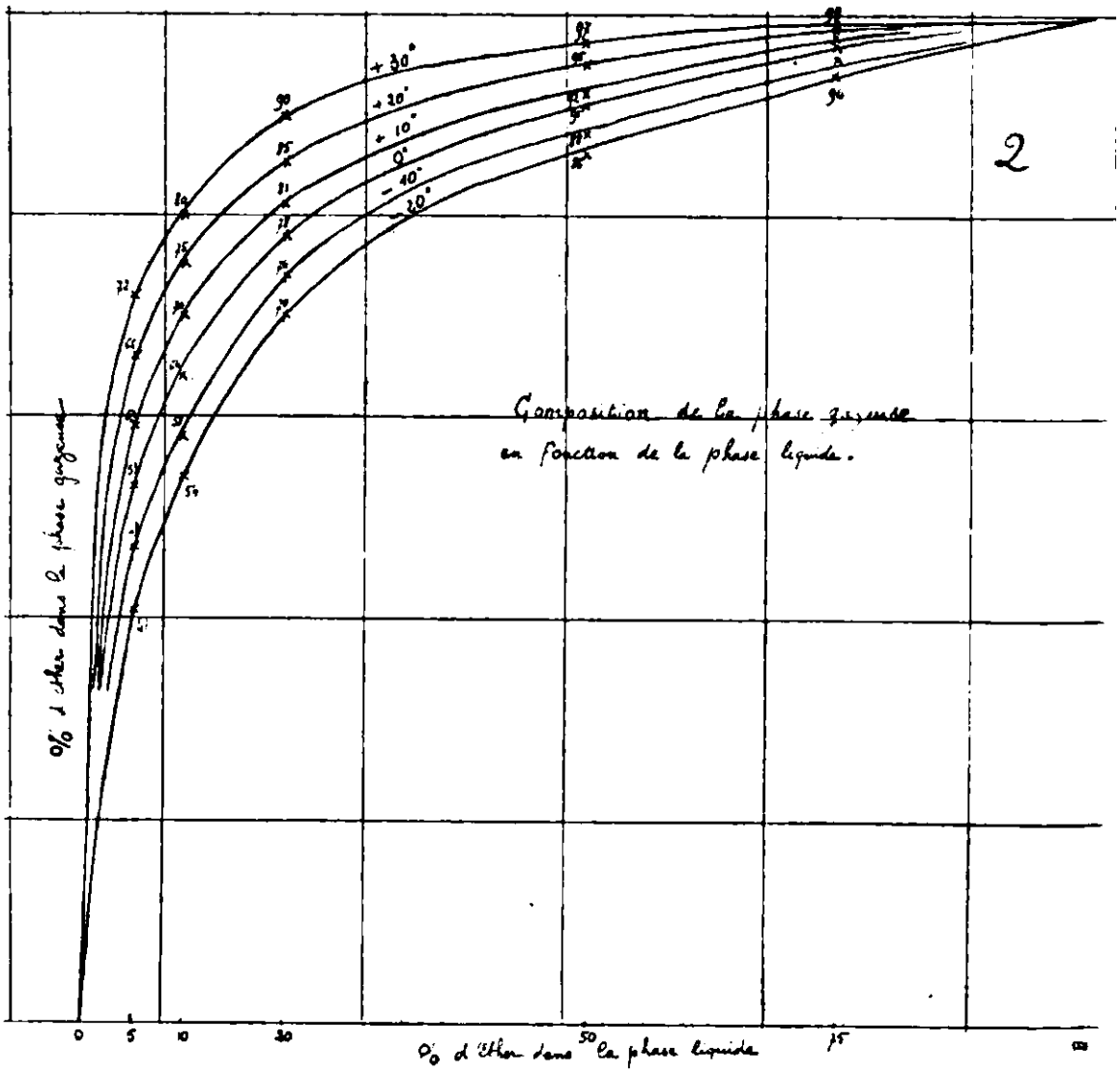


Fig. 2.

J'ai alors admis que ces courbes étaient des droites; en les traçant, s'éloignant le moins possible des points trouvés, la plus grosse erreur est de 6 0/0.

Ces droites étant tracées, on a par interpolations les compositions aux températures — 20°, — 10°, 0, + 10, + 20 et + 30; ce qui donne les courbes (fig. 2).

En combinant les résultats donnés par ces courbes à ceux

donnés par l'étude des tensions de vapeur (1), on obtient les 2 séries de courbes (fig. 3), en portant en ordonnées les pressions et en abcisses les proportions 0/0 d'éther, soit dans la phase gazeuse (courbes tournant leur convexité vers le bas), soit dans la phase liquide (courbes tournant leur convexité vers le haut). Ces courbes,

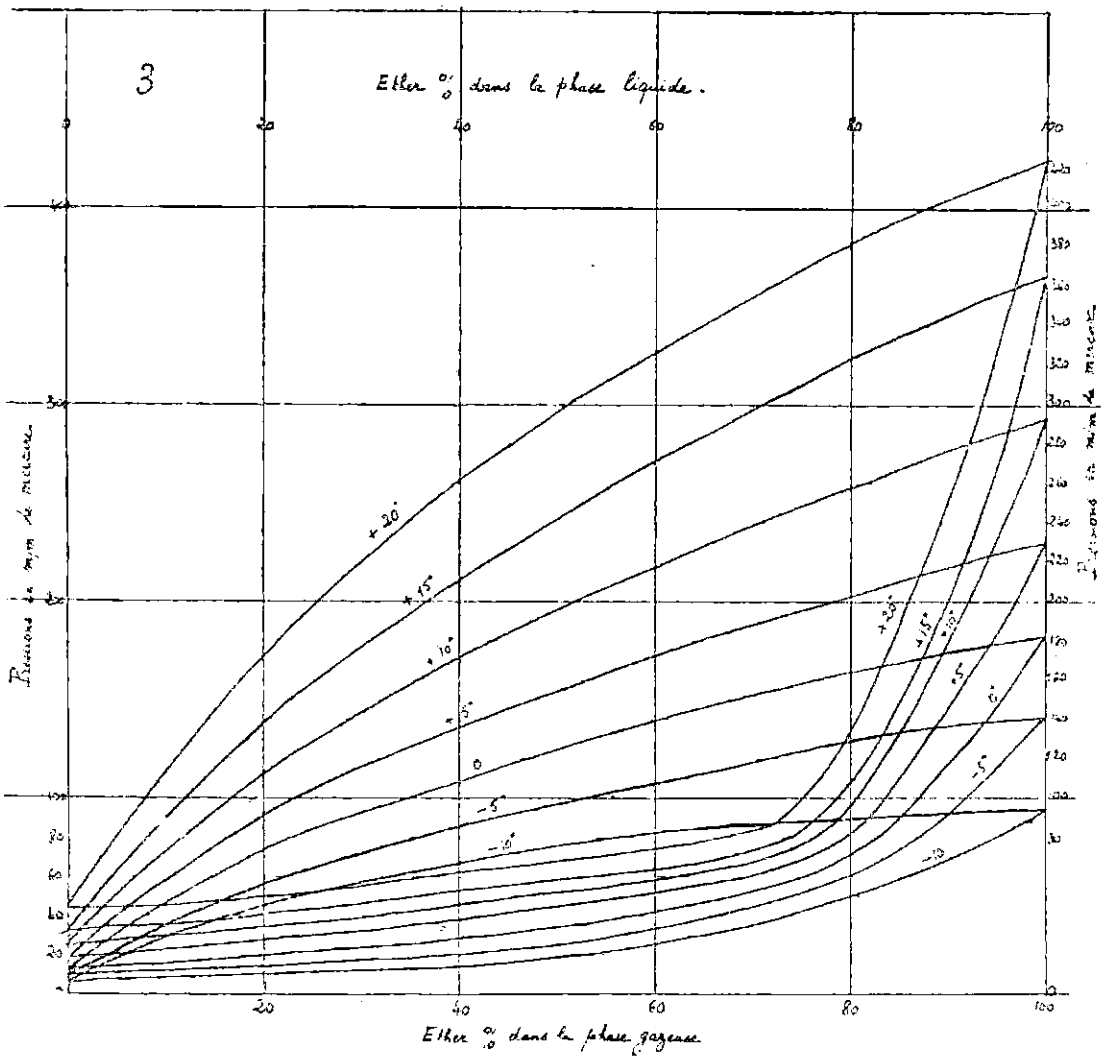


Fig. 3.

tracées avec soin à grande échelle, ont facilité l'étude de l'essorage de la poudre B. On fait une prise d'essai de l'atmosphère du bac d'essorage; on mesure la température, et, par absorption à l'acide sulfurique ou aux crésols, la pression des vapeurs alcool-éther. Les courbes donnent la composition de la phase gazeuse et la composition du liquide qui baigne encore les bandes.

(1) Voir mémoire précédent.

N° 40. — Sur les éthers acétylacétiques γ-chlorés ; par M. J. F. HAMEL (1).

(7.4.1921)

L'éther monochloracétique, mis en présence de magnésium et d'une petite quantité de chlorure mercurique, soit seul, soit en solution dans l'éther ordinaire, le benzène ou le chloroforme, donne naissance à l'éther γ-chloracétylacétique :

$$ClCH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

Les chloracétates de méthyle et d'isobutyle conduisent aux éthers acétylacétiques γ-chlorés correspondants.

La réaction s'effectue entre deux molécules de l'éther monochloré employé avec entrée en jeu d'un atome de magnésium. Dans une première phase, le magnésium transforme une molécule de l'éther halogéné en dérivé magnésien mixte de l'éther chloracétique :

$$Mg + ClCH^2\text{-}CO^2C^2H^5 = ClMgCH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

puis, aussitôt qu'il est formé, ce composé organo-métallique réagit sur la deuxième molécule d'éther monochloré, d'après l'équation :

$$ClCH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + ClMgCH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$
$$= ClCH^2\text{-}C(OMgCl)(OC^2H^5)\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

Lorsqu'on fait, ensuite, intervenir l'eau, le produit de la condensation se décompose avec formation de chlorure et d'hydrate de magnésium et mise en liberté d'éther γ-chloracétylacétique :

$$CH^2Cl\text{-}C(OC^2H^5)(OMgCl)\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$
$$\xrightarrow{+\,H^2O} ClCH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

L'éther acétylacétique γ-chloré constitue le produit le plus abondant de la réaction ; il est accompagné d'une petite quantité d'éther acétique qui provient, sans doute, de la décomposition par

(1) Ce travail représente la partie essentielle d'une thèse pour le Doctorat de l'Université (Pharmacie), présentée et soutenue à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris en mars 1911 ; il a été communiqué à la Société chimique de France (séance du 23 mai 1913) à l'occasion d'une publication sur le même sujet faite aux *D. ch. G.*, t. **46**, p. 1021 ; 1913, par D. K. Alexandrow.

l'eau, du dérivé magnésien de l'éther chloracétique, resté libre à la fin de la réaction :

$$ClMgCH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + H^2O = ClMgOH + CH^3\text{-}CO^2C^2H^5$$

Un certain nombre de faits consignés dans la littérature chimique sont analogues à cette transformation de l'éther chloracétique en éther γ-chloracétylacétique. Picha (1) a obtenu ce dernier en faisant réagir directement le monochloracétate d'éthyle sur l'amalgame d'aluminium, puis en décomposant par l'eau le produit de la réaction. Hann et Lapworth (2) ont isolé l'éther γ-bromacétylacétique des produits de la réaction du bromacétate d'éthyle sur le magnésium ; un résultat analogue a été observé par Stolle (3) dans des conditions semblables, tandis que J. Zeltner (4) mentionne n'avoir obtenu que des produits résineux. D'après Stolle, on trouve à côté de l'éther γ-bromé l'éther acétylacétique lui-même. Cette dernière particularité mérite de retenir l'attention. La production d'éther acétylacétique γ-bromé, s'effectue, en effet, à partir de l'éther bromacétique par un mécanisme analogue à celui qui engendre l'éther γ-chloré à partir de l'éther chloracétique et qui a été développé plus haut.

La formation d'éther acétylacétique laisse supposer la production, aux dépens de deux molécules du dérivé magnésien du bromacétate d'éthyle, du composé suivant :

$$\begin{array}{l} BrMgCH^2\text{-}C(OMgBr)\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad OC^2H^5 \end{array}$$

qui, lors de l'intervention de l'eau, donnerait naissance à l'éther acétylacétique :

$$BrMgCH^2\text{-}C\begin{cases} OMgBr \\ CH^2CO^2C^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases} + 2H^2O$$

$$= MgBr^2 + Mg(OH)^2 + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

Au cours de la réaction — qui fait l'objet de cette étude — de l'éther chloracétique sur le magnésium activé par le chlorure

(1) Picha, *Mon. f. chem.*, 1906, t. **27**, p. 1245.

(2) A. C. O. Hann et A. Lapworth, *Proceedings chem. Soc.*, 1903, t. **19**, p. 189.

(3) R. Stolle, *Zeit. f. angew. chem.*, 1906, t. **1**, p. 456; *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 954.

(4) J. Zeltner, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 589 ; *Journ. f. prakt ch.*, 1908 (2), t. **78**, p. 97.

mercurique, on n'observe pas d'effet semblable, car, au cours des différentes opérations effectuées, on n'a jamais pu isoler de quantité appréciable d'éther acétylacétique.

La condensation de l'éther chloracétique avec le magnésium activé constitue actuellement le meilleur procédé de préparation de l'éther γ-chloracétylacétique. Les rendements obtenus, en particulier pour l'éther éthylique, sont bien supérieurs à ceux que donne la réaction de Picha.

Les deux dérivés monochlorés correspondant à l'éther acétylacétique, le dérivé α CH^3-CO-CHCl-$CO^2C^2H^5$ et le dérivé γ $ClCH^2$-CO-CH^2-$CO^2C^2H^5$ ont déjà été obtenus dans l'action du chlore sur l'éther acétylacétique. Celle-ci fut étudiée, en premier lieu, par Conrad (1). En traitant à refus cet éther cétonique par le chlore sec à froid, il put isoler un dérivé dichloré $C^6H^8Cl^2O^3$ qu'il regardait comme le dérivé α.α-dichloré.

Après lui, Mewes (2), en faisant réagir, à la lumière solaire, le chlore sur l'éther acétylacétique, a préparé un dérivé trichloré auquel il attribue la constitution d'un dérivé α.γ.γ-trisubstitué. Plus tard, Ossipoff (3) a étudié les conditions de l'action du chlore sur l'éther acétylacétique et indiqué qu'à la température de 18-20°, il y a seulement formation d'éther acétylacétique monochloré.

D'après Mewes (4), on peut obtenir par chloruration directe, l'éther α-chloracétylacétique. Mais, d'après Genvresse (5), on doit considérer le produit d'action du chlore à 0° sur l'éther acétylacétique comme un mélange des dérivés α et γ-monochlorés particulièrement riche en dérivé γ. D'après lui, cet éther γ-halogéné bout à 188-190° sous la pression ordinaire. Il se base, pour établir la constitution de ce dérivé, sur ce fait que cet éther, soumis à son tour à l'action du chlore, d'abord à la température ordinaire, puis à température plus élevée (170°), fournit un dérivé trichloré $C^6H^7Cl^3O^3$. Ce dernier, quand on le chauffe à 170° avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, est saponifié en même temps qu'il perd de l'acide carbonique et se transforme en acétone trichlorée CH^3-CO-CCl^3; il résulte de là que le dérivé trichloré répond à la constitution :

$$Cl^3C\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

(1) Conrad, *Lieb. Ann.*, t. **128**, p. 232.
(2) Mewes, *Lieb. Ann.*, t. **225**, p. 60.
(3) Ossipoff, *Journal Russe*, t. **19**, p. 333; *Bull. Soc. chim.*, t. **51**, p. 165.
(4) Mewes, *Lieb. Ann.*, 1888, t. **245**, p. 58.
(5) Genvresse, *Ann. de ch. et de phys.*, 1891, (6), t. **26**, p. 51.

et que, par suite, le dérivé monochloré qui l'engendre ne peut être autre que le dérivé γ.

On doit à MM. Haller et Held la confirmation définitive de la présence des deux éthers acétylacétiques α et γ-chlorés dans le produit de chloruration directe de l'éther acétylacétique (1). Ces deux savants se sont servis d'un éther chloracétylacétique bouillant à 188-189°, sous la pression ordinaire et obtenu au moyen du chlore dans des conditions particulières ; quand on traite ce produit par le cyanure de potassium, on le transforme en un mélange des éthers α-cyano et γ-cyano-acétylacétiques. Le dernier de ces composés leur a permis de réaliser leur belle synthèse de l'acide citrique.

L'éther α-chloré se forme comme l'indique Allihn (2) quand on traite l'éther acétylacétique par le chlorure de sulfuryle, dans l'action du chlore sur le dérivé cuprique de l'éther acétylacétique, comme l'a signalé Schœnbrodt (3), et aussi, lorsqu'on fait agir le chlorure paratoluènesulfonique sur l'éther acétylacétique sodé (4).

Quant à l'éther γ-chloracétylacétique, il a été obtenu pour la première fois, à l'état de pureté, par M. Lespieau (5). Ce savant avait réussi (6), en traitant l'épichlorhydrine par l'acide cyanhydrique, à préparer le nitrile β-oxy-γ-chlorobutyrique, $ClCH^2$-$CHOH$-CH^2-CN. Celui-ci, chauffé avec une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, s'hydrate et s'éthérifie en donnant naissance à l'éther correspondant $ClCH^2$-$CHOH$-CH^2-$CO^2C^2H^5$. En oxydant cet éther par le mélange chromique, on le transforme dans le dérivé cétonique correspondant, c'est-à-dire en éther γ-chloracétylacétique. M. Lespieau décrit ce composé comme un liquide incolore, piquant légèrement les yeux, bouillant à 105° sous 11 mm., donnant, avec le perchlorure de fer, une coloration rouge violet intense, dont le dérivé cuprique fond à 168°, mais commence à se décomposer dès 160°.

Dans ces derniers temps, Fr. Schlotterbeck (7) a indiqué pour les éthers acétylacétiques, une méthode de synthèse, qui consiste à faire réagir l'éther diazoacétique sur les aldéhydes. Les dérivés

(1) Haller et Held, *C. R.*, t. **108**, p. 516; *Ann. phys. et chim.*, (6), t. **23**, p. 151.

(2) Allihn, *D. ch. G.*, t. **11**, p. 569.

(3) Schœnbrodt, *Ann. chem. Pharm.*, t. **253**, p. 168.

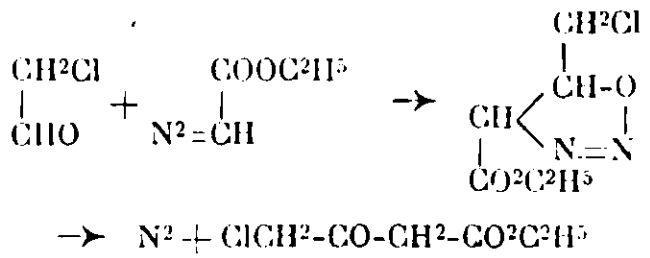
(4) Mayer et Findeisen, *Journ. f. pr. Chem.*, 1902, (2), t. **65**, p. 529.

(5) Lespieau, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 421.

(6) Lespieau, *C. R.*, t. **127**, p. 965.

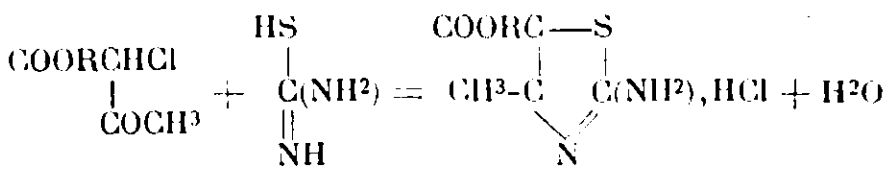
(7) Fr. Schlotterbeck, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 2565.

halogénés de l'aldéhyde ordinaire, conduisent aux trois dérivés mono, di et trichlorés en γ de l'éther acétylacétique. La réaction semble s'effectuer avec formation intermédiaire d'un dérivé du furodiazol qui se décompose ensuite sous l'influence de la chaleur avec perte d'azote et formation de l'éther acétylacétique cherché :

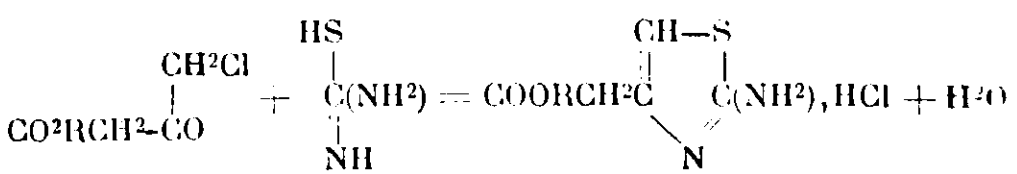


D'après cet auteur, l'éther γ-chloracétylacétique est un liquide possédant une faible odeur de fruit rappelant celle de l'éther acétylacétique, mais non piquante. Il bout à 220° sous 756 mm. et à 115° sous 14 mm. ; ces constantes sont légèrement différentes de celles indiquées par M. Lespieau (1).

La distinction des deux éthers α et γ-chloracétylacétique peut être facilement réalisée en leur appliquant deux réactions signalées par Hantzsch (2). Lorsqu'on traite le dérivé α par la sulfo-urée, il se produit la réaction suivante :



qui donne naissance à l'éther aminométhylthiazolcarbonique. Le dérivé γ fournit, dans les mêmes conditions, le composé isomère :



La seconde de ces réactions a été utilisée par M. Lespieau pour caractériser son éther γ-chloracétylacétique, qu'il a pu transformer en éther aminothiazylacétique, fusible à 94°.

a) Obtention des éthers acétylacétiques chlorés en milieu éthéré. — 1° *Préparation du γ-chloracétylacétate de méthyle* $ClCH^2-CO-CH^2-CO^2CH^3$. — Dans un ballon d'un litre disposé à

(1) Lespieau, *Bull. Soc. chim.*, 1911, (4), t. **9**, p. 31.
(2) Hantzsch, *D. ch. G.*, t. **33**, p. 2339.

reflux et muni d'un tube à brome, on introduit 12 gr. de magnésium en tournure, puis une petite quantité (0gr,50 environ) de chlorure mercurique. On ajoute quelques centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'éther chloracetique et d'oxyde d'éthyle bien sec. On chauffe quelques instants à feu nu. La réaction s'amorce avec une ébullition assez vive, puis on continue pour l'entretenir à ajouter, par petites quantités, l'éther chloracétique dilué de son volume d'éther sec. La réaction se poursuit d'une façon assez calme. On emploie au total une molécule, soit 108gr,50 de chloracétate de méthyle. Finalement, on chauffe au bain-marie pendant deux heures.

Après refroidissement, on obtient un mélange visqueux gris foncé baignant le magnésium inattaqué; on verse le tout sur la glace pilée. Le dérivé organo-métallique formé se décompose avec production de magnésie hydratée que l'on dissout par la quantité nécessaire d'acide sulfurique dilué. On décante la couche éthérée surnageante, et les liqueurs aqueuses sont épuisées à plusieurs reprises par l'éther. Les solutions éthérées sont réunies, lavées à l'acide sulfurique dilué, puis à l'eau distillée; après les avoir desséchées sur le sulfate de sodium anhydre, on évapore l'éther. Le résidu de cette évaporation est soumis à la distillation fractionnée dans le vide. On isole d'abord l'éther chloracétique qui n'a pas réagi, puis, entre 92° et 100° sous 11 mm., le γ-chloracétylacétate de méthyle brut. Pour le purifier, on transforme ce composé en dérivé cuprique.

Dans ce but, on le met en contact avec une solution aqueuse saturée d'acétate de cuivre, ce qui provoque rapidement la précipitation d'une masse solide verte. Après quelques heures, on essore à la trompe et le produit solide isolé est desséché à l'étuve. On le fait cristalliser à plusieurs reprises dans le benzène, où il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. On obtient ainsi une poudre cristalline vert clair qui fond en tube capillaire à 173-174°.

Dosage du chlore : Subst., 0gr,5958; AgCl, 0gr,4524. — *Dosage du cuivre* : Subst., 1gr,0155; CuO, 0gr,2173; soit en centièmes : Cl, 19,76; Cu, 17,18. — *Combustion* : Subst., 0gr,5181; CO^2, 0gr,6456; H^2O, 0gr,1619. Soit en centièmes : C, 33,98; H, 3,47. — Calculé, en centièmes pour $Cl^2C^{10}H^{14}O^8Cu$. — Cl, 19,61; Cu, 17,40; C, 34,14; H, 3,31.

Le dérivé cuprique du γ-chloracétylacétate de méthyle délayé dans l'éther a été décomposé par la quantité théorique d'acide sulfurique dilué, pour mettre l'éther cétonique en liberté. Les eaux sulfuriques ont été épuisées à l'éther; les liqueurs éthérées, lavées et séchées, ont été évaporées et le résidu de cette opération

distillé dans le vide. On a ainsi obtenu le γ-chloracétylacétate de méthyle à l'état pur. C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur piquante, très irritant pour l'épiderme. Il bout à 96-97° sous 11 mm. Il donne avec le perchlorure de fer en solution alcoolique une coloration rouge intense. Sa densité à 0° est 1,3048. Son indice de réfraction est $n_D^{19} = 1,4590$. La réfraction moléculaire qu'on en déduit R.M. = 31,53, la valeur calculée étant R.M. = 32,41.

2° *Préparation du γ-chloracétylacétate d'éthyle* $ClCH^2$-CO-CH^2-$CO^2C^2H^5$. — Cette préparation a été effectuée en employant un atome de magnésium pour deux molécules de chloracétate d'éthyle, de la même façon que la préparation de son homologue inférieur. La réaction, étant amorcée, marche d'une façon beaucoup plus régulière que dans le cas du chloracétate de méthyle; il est nécessaire d'ajouter lentement le chloracétate d'éthyle ; sans cette précaution, la réaction peut devenir violente. Cette opération dure environ deux heures.

Quand l'ébullition cesse dans le ballon, on chauffe 2 heures au bain-marie. Il ne reste plus qu'une quantité insignifiante de magnésium inattaqué ; on continue l'opération comme pour le γ-chloracétylacétate de méthyle.

En distillant dans le vide le produit obtenu, on obtient le chloracétylacétate d'éthyle passant de 100° à 103° sous 12 mm.

Le rendement moyen est de 56 0/0 du rendement théorique. On retrouve une certaine quantité (21 gr. pour une molécule employée) de chloracétate d'éthyle qui n'a pas réagi. Quand on utilise, pour une nouvelle opération, ce chloracétate d'éthyle non transformé, le départ de la réaction se fait plus facilement.

Dans cette opération, il se lait accessoirement une très petite quantité d'éther acétique.

Le γ-chloracétylacétate d'éthyle est un liquide incolore, au moment de sa préparation, piquant très légèrement les yeux, à peu près insoluble dans l'eau, miscible aux principaux solvants organiques. Il donne, avec le perchlorure de fer en solution alcoolique, une coloration rouge foncé. Il bout à 102° sous une pression de 12 mm. et vers 210°, à la pression ordinaire, en subissant une notable décomposition. M. Lespieau (1) a indiqué le point d'ébullition de 105° sous 11 mm., et de 205° à la pression ordinaire, avec décomposition. Par refroidissement au moyen du chlorure de méthyle, il cristallise. Ces cristaux fondent à une température voi-

(1) Lespieau, *loc. cit.*

sine de —8° (température prise avec un thermomètre plongeant dans la masse). M. Lespieau indique —5°. Sa densité à 0° est 1,2292. Son indice de réfraction $n_D^{17} = 1,45452$. La réfraction moléculaire qu'on en déduit est R.M. = 36,71, la réfraction calculée étant R.M. = 36,28 (Lorenz et Lorentz).

L'éther γ-chloracétylacétique possède les propriétés caractéristiques des éthers β-cétoniques. Il donne, avec certains métaux, des combinaisons définies parmi lesquelles j'ai étudié les dérivés cuprique, nickélique, zincique et magnésien.

1° *Dérivé cuprique* $[ClCH^2-CO-CH-CO^2C^2H^5]^2Cu$. — On agite l'éther γ-chloré avec un excès de solution aqueuse saturée d'acétate de cuivre. Il se précipite immédiatement; on le recueille par essorage et après dessiccation à l'étuve, on le fait cristalliser dans le benzène. Il fond à 167°,5 en tube capillaire, mais dès la température de 160°, il commence à se décomposer. Comme le point de fusion indiqué par M. Lespieau est de 168°, il y a concordance entre le résultat de ce savant et celui que j'ai obtenu. Par contre, il diffère notablement de celui que signale M. Picha (1) qui a trouvé ce point de fusion à 163°.

Ce dérivé cuprique cristallise en aiguilles s'agglomérant en masses feutrées d'un beau vert. L'analyse de ce corps, desséché à l'étuve à 100°, a donné les résultats suivants :

Dosage du Cl : Subst., 1gr,0008; AgCl, 0gr,7343. — *Dosage du Cu* : Subst., 1gr,0815; CuO, 0gr,2158; soit en centièmes : Cl. 18,14; Cu, 15,90. — *Combustion* : Subst., 0gr,5047; CO^2, 0,6924; H^2O, 0,1967; soit, en centièmes : C, 37,41; H, 4,33. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O^6Cl^2Cu$, en centièmes : C, 36,92; H, 4,10; Cl, 18,20; Cu, 16,15.

2° *Dérivé nickélique* $(ClCH^2.CO.\underset{|}{CH}.CO^2C^2H^5)^2Ni$. — Il se précipite immédiatement quand après avoir mélangé le γ-chloracétylacétate d'éthyle avec une solution aqueuse d'acétate de Ni, on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque.

On essore lave à l'eau, puis dessèche à l'étuve. On fait cristalliser dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Ce dérivé est de couleur vert pomme. Il fond à 131-132° en tube capillaire.

Analyse. — Subst. séchée à 100°, 0gr,9490; NiO, 0gr,1865; soit, en centièmes : Ni, 15,28. —Calculé pour $Cl^2C^{12}H^{16}O^6Ni$: 15,06.

3° *Dérivé zincique* $[ClCH^2.CO.\underset{|}{CH}.CO^2C^2H^5]^2Zn$. — Le dérivé zincique se prépare en ajoutant de l'ammoniaque goutte à goutte

(1) Picha, *loc. cit.*

à un mélange d'une solution de sulfate de zinc et de γ-chloracétylacétate d'éthyle. Il est soluble dans un mélange à parties égales de benzène et d'éther, d'où on le précipite par l'éther de pétrole. Il se présente en cristaux blancs, fondant à 121° en tube capillaire. Ce corps s'altère après quelques mois.

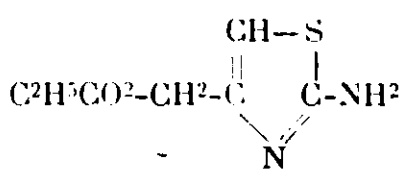
Analyse. — Subst. séchée à 100°, 0gr,3144 ; ZnO, 0gr,0625 ; soit, en centièmes : Zinc, 15,95. — Calculé pour $Cl^2C^{12}H^{10}O^6Zn$, Zn, 16,58.

4° *Dérivé magnésien* $[ClCH^2.CO.\underset{|}{C}H.CO^2C^2H^5]^2Mg$. — Le dérivé du magnésium se prépare au moyen d'une solution de sulfate de magnésium et de chlorure d'ammonium à laquelle on ajoute l'éther cétonique. On précipite par quelques gouttes d'ammoniaque. On essore et on dessèche à l'étuve. Cristallisé, il fond à 170° en tube capillaire. Il est très peu soluble, même à chaud, dans la plupart des liquides organiques. Cependant, j'ai pu le faire cristalliser dans l'alcool méthylique, dans lequel il est légèrement soluble à l'ébullition et d'où il se précipite par refroidissement.

Analyse. — Subst., 0gr,2745 ; SO^4Mg, 0gr,0985; soit, en centièmes : Mg, 7,17. — Calculé pour $Cl^2C^{12}H^{16}O^6Mg$, Mg, 6,83.

D'une façon analogue, l'éther γ-chloracétylacétique donne des dérivés métalliques solides avec l'aluminium, le manganèse, le plomb, le bismuth, le cobalt.

Étheraminothiazylacétique. — L'éther acétylacétique-γ chloré (1) additionné d'un peu d'alcool réagit au bain-marie presque quantitativement sur la thiourée. En quelques heures, on obtient des cristaux d'un chlorhydrate d'où il est facile d'extraire par l'action de l'ammoniaque faible, l'aminothiazylacétate d'éthyle de Hantzsch :



Ce corps fond à 98°,5. On l'obtient en cristaux légèrement jaunes, par refroidissement de sa solution benzénique chaude.

Analyse. — Subst., 0gr,1177; H, 774 mm. ; T, 15° ; V, 15cc,4 ; soit, en centièmes : N, 15,52. — Calculé pour $C^7H^{10}O^2SN^2$, N, 15,05.

Saponification du γ-chloracétylacétate d'éthyle par l'acide chlorhydrique. — L'éther γ-chloracétylacétique, chauffé avec les

(1) Lespieau, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 121.

acides minéraux dilués, subit le dédoublement cétonique avec départ de CO^2 et donne naissance à la monochloracétone :

$$ClCH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + H^2O = CO^2 + ClCH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 + C^2H^5OH$$

Cette réaction ne peut cependant fournir aucune indication sur la place occupée dans la molécule par l'atome de chlore, car l'éther α-chloracétylacétique donne lieu au même dédoublement.

On chauffe à reflux 10 gr. d'éther avec 30 gr. d'acide chlorhydrique pur et 18 gr. d'eau distillée, au bain de sable, pendant trois heures. Après refroidissement, on entraine à la vapeur d'eau, et le liquide distillé est épuisé par l'éther. L'éther, séché sur le sulfate de sodium, est évaporé. Le résidu est distillé à la pression ordinaire et l'on obtient 2 gr. de monochloracétone passant de 115 à 120°, surtout vers 118°. Ce composé se combine avec le bisulfite de soude en donnant un corps cristallisé, et fournit une semicarbazone.

Pour obteair cette dernière, on mélange 1 gr. de monochloracétone avec une solution aqueuse de 2 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 3 gr. d'acétate de sodium. Le précipité qui se forme est essoré, puis desséché à l'étuve. Ce corps est insoluble dans le benzène et l'alcool ; il est très peu soluble dans l'eau froide. Il fond à 165° au bloc Maquenne, ainsi que la semi-carbazone obtenue au moyen de la chloracétone pure (1).

3° *Préparation du γ-chloracétylacétate d'isobutyle* $ClCH^2.CO.CH^2.CO^2.CH^2.CH<^{CH^3}_{CH^3}$. — Cette condensation se fait dans les mêmes conditions que celle qui donne lieu à la production du γ-chloracétylacétate d'éthyle. La réaction s'amorce très facilement; le mélange s'échauffe moins que dans la condensation du chloracétate d'éthyle et la marche de l'opération est beaucoup plus calme. Le produit de cette condensation décomposé par l'eau et l'acide sulfurique dilué est épuisé par l'éther. Les liqueurs éthérées sont séchées, puis distillées. Ensuite on distille à la pression ordinaire jusqu'à 175° et l'on isole de 100 à 115°, de l'alcool isobutylique, de 116 à 122°, de l'acétate d'isobutyle (7 gr. environ pour une molécule de chloracétate d'isobutyle employée). J'ai caractérisé cet acétate d'isobutyle en le saponifiant par la soude étendue qui le dédouble en alcool isobutylique bouillant à 108° et acide acétique caractérisé par formation d'éther acétique, au moyen d'alcool et d'acide sulfurique; de 122 à 168°, on ne recueille presque rien ;

(1) Michael, *Journ. f. prakt. chem.* (2), t. 60, p. 456.

de 168 à 175°, on isole 40 gr. de chloracétate d'isobutyle inattaqué.

Le résidu de cette première distillation, rectifié dans le vide, fournit du γ-chloracétylacétate d'isobutyle bouillant vers 115-120° sous 11 mm. Le rendement est de 29 0/0 du rendement théorique.

Le γ-chloracétylacétate d'isobutyle est un liquide incolore, doué d'une odeur non désagréable. Il bout à 118° sous 11 mm. Sa densité à 0° est 1,1426. Son indice de réfraction, à la température de 17°, par rapport à la raie D est $n_D^{17} = 1,45212$, d'où on déduit pour la réfraction moléculaire R. M. = 45,46, R. M. calculée = 45,92.

Combustion : Subst., 0gr,2754; CO^2, 0gr,5102; H^2O, 0gr,1840. Soit, en centièmes : C, 50,52; H, 7,42. — Calculé pour $ClC^8H^{13}O^3$: C, 49,87 ; H. 6,75.

Le γ-chloracétylacétate d'isobutyle donne un dérivé cuprique, très soluble dans le benzène chaud, beaucoup plus soluble que les dérivés éthylé et méthylé. Il fond à 131° au bloc Maquenne, et a 126°,5 en tube capillaire.

Dosage du chlore : Subst. desséchée à 100°, 0gr,6300 ; AgCl, 0gr,4125. — *Dosage du cuivre* : Subst., 1gr,0113 ; CuO, 0gr,1802. Soit, en centièmes : Cl, 16,03; Cu, 13,80. — Calculé pour $Cl^2C^{16}H^{24}O^6Cu$: Cl, 15,91 ; Cu, 14,12.

b) Condensations effectuées hors de la présence de l'oxyde d'éthyle. — La condensation du chloracétate d'éthyle par le magnésium, avec production d'éther γ-chloracétylacétique, peut être effectuée sans l'addition d'aucun solvant. Il faut, dans ce cas, employer du magnésium amalgamé par le mercure. Le rendement en éther β-cétonique chloré est seulement de 5 0/0 du rendement théorique.

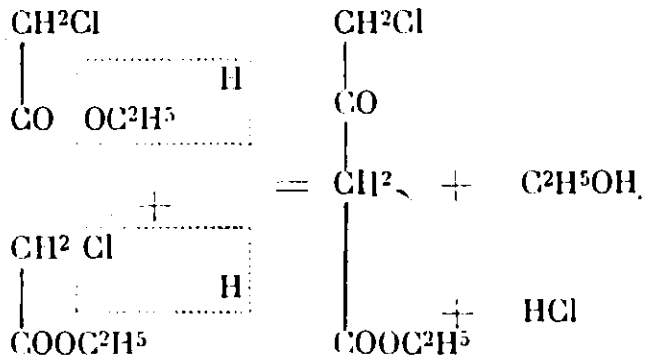
Si on effectue la condensation en employant comme solvant le benzène sec, la mise en marche de la réaction se fait facilement, mais dans la suite, la réaction va moins bien, et il est nécessaire de chauffer. Les rendements sont très mauvais et, pour une demi-molécule, soit 62 gr. de chloracétate d'éthyle, j'ai obtenu quelques décigrammes de dérivé cuprique de l'acétylacétate d'éthyle γ-chloré, caractérisé par son point de fusion.

J'ai essayé, d'autre part, d'effectuer la condensation de l'éther chloracétique en employant comme solvant le chloroforme pur. Dans ce cas, il a été nécessaire d'amalgamer le magnésium en le chauffant avec une goutte de mercure. L'opération est conduite comme dans le cas de l'éther anhydre; elle marche très régulièrement si l'on a soin d'ajouter peu à peu et alternativement du

chloroforme et de l'éther chloracétique pour activer ou diminuer la marche de la réaction, de manière à avoir une ébullition tranquille. Pour une demi-molécule, soit 62 gr. de chloracétate d'éthyle, on a employé 100 gr. environ de chloroforme, exempt d'alcool.

L'opération se continue à la façon habituelle et par distillation dans le vide, on obtient de l'éther γ-chloracétylacétique. Le rendement est de 48 0/0 du rendement théorique.

c) Condensation du chloracétate d'éthyle, en présence d'amalgame d'aluminium. — J'ai déjà mentionné que Picha a obtenu l'éther γ-chloracétylacétique en condensant l'éther chloracétique par l'amalgame d'aluminium. Ce travail fut terminé et publié par MM. Doht et Weisl. Comme quelques-uns des résultats mentionnés par ces savants diffèrent, dans une certaine mesure, de ceux que j'ai obtenus moi-même, j'ai repris la réaction qu'ils indiquent, en suivant leur méthode même. Le mémoire indique que sous l'influence de l'amalgame d'aluminium, 2 molécules d'éther chloracétique réagissent l'une sur l'autre, d'après le schéma suivant :



La réaction elle-même s'effectuerait avec dégagement visible d'acide chlorhydrique. Ils indiquent également que l'isolement de l'éther γ-halogéné peut être effectué en traitant directement par l'acétate de cuivre la solution éthérée du produit brut de la réaction et que ce sel de cuivre fond à 163°.

Je n'ai pas, il est vrai, effectué cette condensation dans des conditions exactement identiques à celles des savants précités, puisqu'ils n'indiquent pas comment l'amalgame d'aluminium doit être préparé; mais en opérant dans les conditions que je mentionne ci-après, on constate que l'opération s'effectue sans dégagement appréciable d'acide chlorhydrique, qu'on n'obtient que de faibles rendements en dérivé cuprique si on essaie de le préparer au moyen de la solution éthérée du produit brut et de l'acétate de cuivre solide, et qu'en isolant ce composé après distillation de

l'éther cétonique formé, on peut obtenir un dérivé cuprique complètement identique à celui que m'a donné la condensation par le magnésium et fondant par conséquent à 168°, comme l'indique M. Lespieau.

L'amalgame d'aluminium qui a été utilisé dans cette condensation a été préparé de la façon suivante : l'aluminium en tournure est d'abord chauffé à sec dans un ballon pour le décaper et le débarrasser de la matière grasse qui le recouvre habituellement. Après refroidissement, on ajoute une petite quantité de mercure et on chauffe doucement en agitant vivement jusqu'à ce que le mercure ait disparu. Le mélange refroidi est additionné de chloracétate d'éthyle, comme l'indiquent les auteurs. On chauffe au bain-marie de façon à ne pas dépasser la température de 100°. La décomposition par l'eau se réalise à la manière ordinaire, mais au lieu de chercher à préparer le dérivé cuprique avec le résidu d'évaporation de l'extrait éthéré, j'ai distillé dans le vide ce résidu et j'ai ainsi obtenu le γ-chloracétylacétate d'éthyle avec un rendement de 15 0/0 du rendement théorique.

J'ai remarqué que, dans cette condensation, il se produisait une petite quantité d'éther acétique, fait non signalé par les auteurs.

(Faculté de Pharmacie de Paris ;
Laboratoire de M. le Professeur Béhal.)

N° 41. — Sur un mode de préparation de l'éther succinylsuccinique (1); par MM. M. SOMMELET et P. COUROUX.

(18.4.1921).

Au cours d'un travail entrepris au laboratoire de M. le professeur Béhal, M. J. F. Hamel (voir le mémoire précédent) était arrivé à préparer commodément l'éther acétylacétique γ-chloré :

$$ClCH^2-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$$

en condensant l'éther acétique monochloré sous l'influence du magnésium activé par le chlorure mercurique. La méthode était simple à mettre en œuvre, avantageuse, et le produit qu'elle donnait semblait devoir être une matière précieuse en vue de recherches ultérieures ; il contient, en effet, un atome de chlore qui apparaissait, pour des raisons d'analogie, comme possédant une grande mobilité et l'on pouvait espérer qu'il se prêterait,

(1) Voir *Bull. Soc. Chim.*, 1913 (4), t. **13**, p. 640.

à cause de cette particularité, à diverses réactions susceptibles de se réaliser par voie de double échange. Dans les divers cas examinés, les résultats obtenus n'ont, cependant, pas été conformes aux prévisions.

Quand on étudie l'action qu'exercent sur l'éther acétylacétique γ-chloré certains réactifs alcalins, on observe un effet assez inattendu : l'éther β-cétonique réagit sur lui-même : deux molécules entrent en jeu avec libération de deux molécules d'acide chlorhydrique et il se forme, en même temps, un composé à structure cyclique, l'éther succinylsuccinique. Le schéma suivant rend compte du phénomène :

$$\begin{array}{l} \boxed{Cl}.CH^2-CO-CH.\boxed{H}-CO^2C^2H^5 \\ H^5C^2O^2C-\boxed{H}.CH-CO-CH^2.\boxed{Cl} \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH^2-CO-CH-CO^2C^2H^5 \\ | \qquad\qquad | \\ C^2H^5.O^2C.CH-CO-CH^2 \end{array}$$

L'éther dicétonique ainsi formé, constitue, comme l'a constaté M. Hamel (1), le seul produit isolable, quand on met à réagir sur l'éther acétylacétique γ-chloré, les corps suivants : acétate de potassium seul ou en présence de benzène ou d'alcool, ammoniac seul ou en milieu éthéré, diméthylamine en solution benzénique, soude en solution aqueuse diluée, phtalimide potassée, éther malonique sodé en milieu benzénique.

La littérature chimique mentionne certains exemples, tout à fait analogues, de formation d'éther succinylsuccinique. Duisberg (2) avait observé que l'éther acétylacétique bromé, sous l'influence de l'ammoniaque en solution alcoolique, se condense avec lui-même avec élimination d'acide bromhydrique et que la même transformation peut être réalisée en mettant simplement l'éther bromé en solution éthérée en contact avec le sodium. Dans ce dernier cas, il se produit, vraisemblablement, comme terme intermédiaire, le dérivé sodé :

$$BrCH^2-CO-CHNa-CO^2C^2H^5$$

et ce dernier doit apparaître aussi comme phase transitoire quand

(1) J.-F. Hamel, *Thèse de Doctorat de l'Université (Pharmacie)*, p. 29; Paris, 1911.

(2) Duisberg, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. **213**, p. 149.

on lait réagir l'éther bromé sur l'éthylate de sodium (1), ou sur l'éther acétylacétique sodé (2) l'effet observé dans ces différents cas étant toujours le même : la formation d'éther succinylsuccinique. D'après Schoenbrodt, c'est encore ce composé qui prend naissance quand on met en contact l'éther acétylacétique iodé et le cyanure d'argent (3).

Malgré ces indications défavorables, nous avions pensé que l'éther acétylacétique γ-chloré pourrait être un point de départ pour l'obtention des éthers acétylacétiques γ-alcoxylés ou γ-phénoxylés :

$$R.O.CH^2-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$$

Il n'en a rien été.

Quand on traite l'éther cétonique chloré par l'éthylate de sodium, en solution alcoolique, on n'obtient pas l'éther γ-éthoxyacétylacétique, on n'isole que de l'éther succinylsuccinique, en conformité avec le résultat signalé plus haut et obtenu par Mewes, Wedel, Conrad et Schmidt.

Nous avions pensé devoir être plus heureux en cherchant à préparer l'éther γ-phénoxyacétylacétique :

$$C^6H^5O.CH^2-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$$

au moyen de l'éther chloré et du phénate de sodium.

Les réactions de ce genre sont, le plus souvent, réalisées en milieu alcoolique; Stoermer a, par exemple, obtenu la phénoxyacétone en opposant la monochloracétone au phénate de sodium en solution alcoolique (4).

Mais, los résultats peu encourageants obtenus au cours de notre première tentative, nous conduisirent à rejeter l'emploi de l'alcool. Moehlau (5), ayant pu obtenir facilement la phénoxyacétophénone,

$$C^6H^5.O.CH^2-CO-C^6H^5$$

en faisant agir une solution aqueuse de phénate alcalin sur l'acétophénone ω-bromée, nous avons tenté une réaction du même genre où la cétone bromée se trouverait remplacée par l'éther acétylacétique γ-chloré. Mais, ici encore, notre attente fut déçue,

(1) Wedel, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. **219**, p. 94; Mewes, *Ibid.*, t. **245**, p. 74; Conrad et Schmidt, *D. ch. G.*, t. **29**, p. 1045.

(2) H. Trephiliieff, *D. ch. G.*, t. **39**, p. 1863.

(3) Schoenbrodt, *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. **253**, p. 182.

(4) Stoermer, *D. ch. G.*, t. **28**, p. 1253.

(5) Moehlau, *D. ch. G.*, t. **15**, p. 2498.

la transformation s'effectuant au profit de la production de l'éther succinylsuccinique. Mais alors que, dans les autres essais, cet éther se formait avec un rendement peu élevé, il se produit, dans les dernières conditions indiquées, de façon assez avantageuse et simple pour qu'il ait là un véritable procédé de préparation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Action de l'éthylate de sodium sur l'éther acétylacétique γ-chloré.* — On ajoute peu à peu 16,5 gr. d'éther chloré à la dissolution de 2,3 gr. de sodium dans 40 cc. d'alcool absolu; la réaction est immédiate avec séparation de chlorure de sodium. La liqueur brunit fortement; on chauffe pendant une heure au bain-marie; la réaction, à ce moment, a cessé d'être alcaline; on distille l'alcool, il reste une masse solide brun-clair qu'on reprend par l'eau pour en séparer le chlorure de sodium. Une bonne partie du produit ne se dissout pas; on essore à la trompe, il reste sur l'entonnoir un produit cristallisé imprégné d'une huile brune; on lave, d'abord à l'eau, puis avec une petite quantité d'alcool qui décolore le produit; celui-ci devient finalement jaune.

On le dessèche et, après l'avoir fait cristalliser deux fois dans l'alcool, on obtient des paillettes ou des aiguilles jaune-clair donnant dans l'alcool chaud une solution jaune-clair avec fluorescence bleue.

Le produit obtenu finalement pèse 3,70 gr. et fond en tube capillaire, à 125-126°; il donne, en solution alcoolique, avec le perchlorure de fer une coloration rouge-violacée; il se dissout dans la soude aqueuse en donnant une solution jaune.

Analyse. — Subst. 0gr,2011 : CO^2, 0gr,4153; H^2O, 0gr,1122; soit, en centièmes, C, 56.35; H, 6.19. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^6$: C 0/0, 56.25, H 0/0, 6.25.

Les liqueurs passées à l'essorage sont légèrement acides; on n'en extrait, après traitement approprié, que quelques gouttes d'un liquide à odeur d'éther acétique et une quantité très faible d'un éther β-cétonique; il reste, après la distillation, un résidu assez abondant ne distillant pas sans décomposition. Cette formation abondante de produits résineux, lors de la réaction de l'éthylate de sodium sur des produits contenant le reste $Cl.CH^2.CO$-, a déjà été observée quand on lui oppose, soit la monochloracétone (1), soit la dichloracétone symétrique (2).

(1) M. Sommelet, *Bull. Soc. Chim.*, 1907 (4) t. 1, p. 380.
(2) Grimaux et Lefèvre, *Bull. Soc. Chim.*, 1889 (3), t. 1, p. 14.

2° *Action du phénate de sodium en solution aqueuse sur l'éther acétylacétique γ-chloré.* — On prépare une solution aqueuse normale de phénate de sodium en dissolvant la quantité calculée de phénol dans la soude normale. A 500 cc. de cette solution, on ajoute, par portions, 82 gr. (soit une demi-molécule) d'éther γ-chloré; on prend soin de refroidir et d'agiter constamment pendant toute la durée de l'addition de l'éther halogéné. Quand le mélange est effectué, on agite encore pendant trois ou quatre heures. Le produit final se présente sous la forme d'une huile brunâtre qui baigne une masse demi-solide de couleur brun-foncé. On essore à la trompe, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'huile brune imprégnant la masse ait filtré. Il reste un produit solide qu'on purifie grossièrement par lavage, sur l'entonnoir même, avec de l'alcool à 95° ajouté lentement. On obtient ainsi un produit jaunâtre qu'on purifie par deux cristallisations dans l'alcool à 95°.

Le rendement obtenu est de 36 gr., soit 58 0/0 du rendement théorique. Le corps ainsi isolé forme des cristaux pailletés presque incolores, fondant en tube capillaire à 126-127°, donnant une coloration rouge par le perchlorure de fer, soluble en jaune dans la soude.

Analyse. — Subst., 0gr,2096; CO^2, 0gr,4307; H^2O, 0gr,1185; soit, en centièmes : C, 56.03; H, 6.28. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^6$: C 0/0, 56.25; H, 6.19.

Ces divers caractères sont ceux de l'éther succinylsuccinique. L'étude des produits accessoires de la réaction permet encore d'isoler 1 gr. 30 de l'éther dicétonique, mais à côté du phénol, on n'a pas trouvé de produit défini en quantité suffisante pour en permettre la caractérisation.

(Faculté de Pharmacie de Paris, laboratoire de M. le Prof. Béhal.)

N° 42. — Sur une nouvelle forme de la galactose-méthylphénylhydrazone; par M. Émile VOTOCEK.

(4.4.1921.)

Pour la recherche du galactose dans les solutions sucrées on se sert ordinairement de la méthylphénylhydrazine asymétrique, qui donne avec l'aldose en question une hydrazone peu soluble dans l'eau froide. Le point de fusion de cette hydrazone a été trouvé différent par divers auteurs. MM. Lobry de Bruyn et A. van

Ekenstein, qui ont préparé pour la première fois la galactose-méthylphénylhydrazone, indiquent 180° comme son point de fusion (1). Ce chiffre est sûrement trop bas. Déjà en 1903, à propos d'une recherche sur les composants sucrés de la solanine et de la convallamarine (2), j'ai trouvé (en collaboration avec M. Vondrácek) qu'à l'état pur, cristallisée dans l'alcool à 96 0/0, cette hydrazone fondait au moins 8 degrés plus haut, c'est-à-dire entre 187 et 188°. Plus tard, MM. A. Müther et B. Tollens (3), dans un travail sur les produits d'hydrolyse des fucus, etc., l'ont également trouvé beaucoup plus haut que les auteurs néerlandais, c'est-à-dire à 190°.

Depuis j'ai souvent eu l'occasion de vérifier le point de fusion de la galactose-méthylphénylhydrazone et j'ai toujours trouvé des valeurs situées entre 187 et 190°. Vu l'importance de cette hydrazone pour le diagnose du galactose je me suis mis à l'étudier de plus près et je la cristallisais, pour le purifier, dans des dissolvants différents. J'ai été surpris de constater que — selon que l'on cristallise le corps dans l'alcool chaud à 96 0/0 ou l'eau bouillante — il se sépare en cristaux tout à fait différents les uns des autres. Cristallisée dans l'alcool l'hydrazone forme des écailles blanches, douées d'un éclat nacré (forme A), tandis que par refroidissement de la sol. aqueuse, saturée à chaud, on obtient de fines aiguilles soyeuses, légèrement jaunâtres (forme B). L'aspect microscopique permet de les distinguer aisément. Le point fusion de la forme A était situé vers 190°, celui de la forme B se trouvait régulièrement quelques degrés plus bas, c'est-à-dire à 185-187°.

M. F. Slavik, professeur de minéralogie à l'Université tchèque de Prague, a bien voulu faire l'analyse optique des 2 corps, ce dont je le remercie sincèrement. Voici ce qu'il me dit : « Le corps A se compose d'écailles mesurant de 0.05 à 0.1 mm., d'un éclat nacré, avec clivage parfait suivant la face plus grande. Les contours des écailles sont irréguliers. Quand ils sont à peu près rectangulaires, ce qui arrive assez rarement, l'extinction se fait suivant les diagonales. Même alors que les cristaux paraissent simples, il s'agit, d'après l'extinction, d'agrégats mimétiques. — La réfringence optique $n = 1.54$, la biréfringence est très faible. — En lumière convergente il apparaît obliquement une hyperbole.

Le corps A est donc *clinorhombique* à caractère pseudoquadratique.

(1) *R. tr. ch. P.-B.*, t. **15**, p. 225.
(2) *D. ch. G.*, t. **36**, p. 4373.
(3) *D. ch. G.*, t. **37**, p. 305.

Le corps B forme des aiguilles à éclat faiblement soyeux, ayant en moyenne $1^{mm},5$ de longueur et $0^{mm},1$ de largeur.

Elles ont des contours rectangulaires et sont généralement aplaties dans la même direction. Il y en a chez lesquelles un ou plusieurs angles du parallélogramme sont coupés. Les facettes obliques coupant ces angles apparaissent irrégulièrement et ne présentent pas d'angle constant par rapport à l'axe long des aiguilles (cet angle était par exemple 47°, 18°, 24°); elles appartiennent donc à des formes cristallines différentes. — L'extinction se fait parallèlement à la longueur des aiguilles. Dans cette direction l'indice de réfraction est plus petit que dans la direction transversale. — En lumière convergente il apparaît, perpendiculairement à la plus grande face, une bissectrice aiguë négative; la longueur des aiguilles constitue donc la direction de la normale optique. La direction transversale de la plus grande face correspond à la réfringence optique maximum. — La biréfringence négative n'est pas trop forte, plus forte cependant que pour le corps A. — L'angle des axes optiques, mesuré à l'aide du microscope, est $2E_{Na} = 18°$.

D'après les propriétés optiques le corps B appartient au système *orthorhombique.*

On serait tenté de supposer ici un cas de stéréoisomérie d'hydrazones, mais il n'en est rien. Le corps B, obtenu en cristallisant dans l'eau bouillante, est tout simplement une *hydrazone monohydratée.* Chauffé à 100° (dans l'étuve) il perd une molécule d'eau de cristallisation, comme j'ai pu constater sur deux échantillons de préparation différente :

Perte calculée pour $(C^6H^{12}O^5)N^2(CH^3)C^6H^5+H^2O$.	Perte trouvée. I.	II.	III.
5.96 % H^2O	5.55	5.88	5.90

Dans le dessicateur (sur H^2SO^4 concentré) le corps garde son eau de cristallisation.

D'autre part, le corps A, obtenu en cristallisant dans l'alcool à 96 0/0 ou dans l'alcool absolu, ne subit aucune perte à 100°. C'est donc bien l'hydrazone anhydre $(C^6H^{12}O^5)N^2(CH^3)C^6H^5$.

Le produit brut, tel qu'on l'obtient en mélangeant à froid une solution aqueuse de galactose avec la quantité théorique de méthylphénylhydrazine et un peu d'acide acétique, constitue également l'hydrazone monohydratée.

Il fondait entre 185°/7° et perdait à 100° : 5,88 0/0 de H^2O (chiffre théorique : 5,96 0/0).

On peut transformer à volonté l'hydrazone anhydre en hydrazone monohydratée et *vice-versa*, en se servant pour la cristallisation soit de l'eau, soit de l'alcool (96 0/0 ou absolu).

Avant de finir je fais remarquer que tous les points de fusion cités dans ce mémoire (comme aussi dans le suivant) ont été déterminés par la méthode du tube capillaire et avec chauffage préalable du bain, pour que la durée de chauffe de la substance fût aussi courte que possible.

(Laboratoire de chimie organique à l'École Polytechnique tchèque de Prague (Tchécoslovaquie).

N° 43. — Sur les polyoses des betteraves pourries ;

par **Émile VOTOCEK.**

(4.4.1921).

Dans la campagne 1915-1916, l'extraction des betteraves dans certaines régions de la Bohême et de la Moravie a été fortement retardée. Les racines ont dû subir de fortes gelées suivies de pluies tièdes, à la suite desquelles elles ont été atteintes d'une infection. Des quantités considérables de betteraves ont été détruites ainsi par la pourriture.

Les betteraves pourries sécrétaient une matière gélatineuse à caractères généraux d'un hydrate de carbone complexe. Elle donnait avec l'eau une solution colloïdale dont l'alcool précipitait des flocons, elle ne réduisait la liqueur cupropotassique qu'après avoir été hydrolysée par les acides étendus, elle donnait les réactions colorées des hydrates de carbone, etc.

Une infection analogue a été constatée au cours de la campagne 1918-1919 dans plusieurs régions de la Bohême. J'ai reçu un échantillon de polyose provenant de betteraves pourries ensilées de la sucrerie de Mochov et un autre préparé en précipitant par l'alcool le jus de betteraves pourries de la sucrerie de Zdice.

MM. V. Stanek et V. Skola de la Station sucrière de Prague se sont occupés de la pourriture des betteraves au point de vue industriel. Pour ma part j'ai entrepris l'étude chimique des polyoses gélatineux dus à la dite décomposition des betteraves.

Les 3 échantillons qu'on m'a remis avaient été préalablement purifiés par une extraction chaude à l'alcool de 96 0/0, que l'on avait prolongée jusqu'à disparition, dans l'extrait alcoolique, de la réaction colorée à l'α-naphtol + H^2SO^4 conc. Les résidus ne renfermaient donc ni saccharose ni sucre interverti. Ils formaient

de légères poudres grisâtres, renfermant une faible proportion de cendres. Dans l'eau froide ils n'étaient pas visiblement solubles, mais se gonflaient dans l'eau bouillante. Ils étaient sans action sur la liqueur de Fehling ou une solution d'argent ammoniacale, mais la réduisaient fortement après une chauffe avec les acides dilués. Le liquide obtenu par l'hydrolyse donnait les réactions colorées des cétohexoses, c'est-à-dire une coloration rouge avec la résorcine et l'acide chlorhydrique ou une coloration cerise avec une solution chaude de carbazol dans l'acide acétique anhydre additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré (1).

Hydrolyse. — Pour l'effectuer, je chauffais les échantillons avec un excès (20 fois leur poids) d'acide sulfurique à 1 0/0, pendant 5 ou 6 heures dans un bain-marie bien bouillant. La majeure partie de la substance entrait en solution, et il ne restait qu'une faible quantité de flocons bruns, amorphes. Après avoir éliminé l'acide sulfurique par la quantité juste nécessaire de $Ba(OH)^2$ je décolorais le liquide par le noir animal et je l'évaporais à consistance sirupeuse. Pour débarrasser le sirop des gommes dues à l'hydrolyse incomplète du polyose, je le précipitais plusieurs fois par l'alcool à 96 0/0. Ainsi purifiés, les sirops ont été soumis à l'analyse.

Analyse des sirops. — J'ai déterminé avant tout le pouvoir réducteur des sirops, en me servant de la méthode d'Allihn, puis leur pouvoir rotatoire (à l'aide d'un saccharimètre Fric). Voici les chiffres trouvés :

Provenance du polyose :

Betteraves pourries de	Hodonin.....	$[\alpha]_D = -77°2$
— —	Zdice.....	$[\alpha]_D = -73,8$
— —	Mochov.....	$[\alpha]_D = -86,8$

Les valeurs obtenues faisaient voir que les sirops analysés étaient fort riches en sucre lévogyre. Je fis alors les divers essais

(1) Voici comment on opère dans cet essai au carbazol, dont je me sers depuis des années pour la recherche des cétohexoses. Un petit peu de carbazol est additionné, dans un verre à essai, de 2 cc. d'acide acétique anhydre et d'une goutte d'acide chlorhydrique fumant. On ajoute une goutte de la solution à analyser et l'on chauffe le tout pendant 10 minutes dans un bain-marie bouillant. Quand la solution sucrée renferme au moins 1 0/0 de cétose, le liquide acquiert une coloration cerise, tandis qu'avec les aldohexoses ou les aldopentoses le mélange reste pratiquement incolore, même alors que la solution sucrée contient plusieurs 0/0 de sucre. — Comme les autres réactions colorées des cétoses celle au carbazol est due, elle aussi, à l'oxyméthylfurfurol formé par la déshydratation du cétose.

servant à la spécification des sucres. L'oxydation par l'acide azotique de densité 1,2 opérée (sur les 3 échantillons de polyose) suivant les indications de Tollens, ne m'a jamais fourni d'acide mucique, ce qui démontre l'absence de galactose. Il en est de même pour les pentoses, dont le dosage d'après la méthode de Tollens (par distillation avec de l'acide chlorhydrique à 12 0/0, etc.) n'a donné qu'un rendement très faible en furfurol, inférieur à 1 0/0 et dû par conséquent à la présence d'un cétohexose plutôt qu'à un pentose. — Avec l'acétate de phénylhydrazine les sirops ne donnaient pas d'hydrazone peu soluble dans l'eau, ce qui démontre l'absence du mannose. Leur traitement par 3 mol. d'acétate de phénylhydrazine à chaud fournissait dans les 3 cas la même osazone fondant vers 210° et formant de belles aiguilles jaunes, difficilement solubles dans l'acétone. Il ne pouvait donc s'agir que du glucose ou du fructose ou enfin d'un mélange de ces deux sucres.

Pour décider la question je fis avec les 3 échantillons l'essai à l'eau de brome. On sait que le brome en présence d'eau oxyde facilement les aldoses en acides aldoniques correspondants, tandis que, au contraire, il n'attaque pas ou presque pas les cétoses. Voici comment j'ai opéré :

Sirop A (Hodonin) : $0^{gr},5480$ de sirop renfermant $0^{gr},4089$ de sucre réducteur (calculé d'après le pouvoir réducteur en se servant des tables de Hönig et Jesser pour le fructose) ont été dissous dans 10 cc. d'eau, puis additionnés de 40 cc. d'eau de brome saturée à froid. Après 24 heures de thermostat à 21°, j'ai détruit le brome restant par SO^2 jusqu'à décoloration du liquide. Le léger excès de SO^2 a été chassé par ébullition; et le volume du liquide ramené à 100 cc. Le dosage du sucre réducteur (par la même méthode qu'auparavant) indiquait cette fois-ci 0,3700 de sucre; il y a donc eu 9,5 0/0 environ d'aldose à côté de 90,5 0/0 de cétose.

Dans le sirop B (Zdice) j'ai trouvé d'une façon analogue 10,9 0/0 d'aldose et 89,1 0/0 de cétose; dans le sirop C (Mochov) seulement 1,4 0/0 d'aldose et 98,6 0/0 de cétose.

Le cétose a été reconnu dans les trois cas comme étant du *fructose*. J'ai en effet pu obtenir avec les 3 sirops (A, B, C), débarrassés de leur aldose par l'eau de brome, la méthylphénylosazone caractéristique du fructose, possédant une couleur jaune orangé et fondant après plusieurs recristallisations dans l'alcool très dilué (10 0/0 au maximum) constamment entre 150° et 153°. (L'osazone provenant du sirop A fondait à 152-153°, celle du sirop B à 153°,

cellé du sirop C à 150°.) C. Neuberg indique 153° pour la substance cristallisée dans l'alcool dilué.

J'ai également préparé la phénylosazone dudit cétose, c'est-à-dire du sucre restant après le traitement à l'eau de brome. Les osazones obtenues avec les sirops A, B, C formaient toutes des aiguilles jaunes, peu solubles dans l'acétone et fondant avec décomposition à 205° resp. à 209-210°. Elles étaient donc identiques à la phényifructosazone (qui est, comme on sait, à son tour identique à la phénylglucosazone et à la phénylmannosazone).

Le pouvoir rotatoire des sirops initiaux ($[\alpha]_D$ respectivement — 77°,2, — 73°,8, — 86°,8) indiquait qu'ils renfermaient à côté du fructose une petite proportion de sucre dextrogyre. L'analyse de ces sirops (exécutée par la méthode au brome) et leur pouvoir rotatoire avant le traitement au brome démontrent d'une façon évidente que ce sucre dextrogyre ne peut être que du *glucose*. En effet, si l'on admet le glucose et qu'on calcule le pouvoir rotatoire des sirops initiaux d'après leur teneur respective en cétose (fructose) et aldose (glucose), on obtient des chiffres qui concordent suffisamment avec ceux que donne l'expérience directe. En adoptant $[\alpha]_D = -92,50$ (valeur trouvée par Kiliani pour les solutions très diluées) pour le fructose et $[\alpha]_D = +52°,50$ pour le glucose, on calcule pour le sirop A, d'après le résultat de l'essai à l'eau de brome :

Fructose : 90.5 % × (— 92°5)	— 8371,25
Glucose : 9.5 % × (+ 52°5)	+ 498,50
	— 7872,75

Le pouvoir rotatoire calculé du mélange sucré A est donc : $[\alpha]_D = -78°,7$, la détermination polarimétrique directe donne :

$$[\alpha]_D = -77°2$$

D'une manière analogue, j'ai trouvé :

Pour le sirop B	par calcul.....	$[\alpha]_D = -76°7$
—	par polarimétrie.....	$[\alpha]_D = -73°8$
Pour le sirop C	par calcul.....	$[\alpha]_D = -90°4$
—	par polarimétrie.....	$[\alpha]_D = -86°8$

Lorsqu'on considère que le pouvoir rotatoire a été déterminé non pas sur les sucres en substance, mais sur la « matière sèche réductrice » des sirops, l'accord apparaît suffisant.

En résumé, on peut dire que les polyoses complexes des bette-

raves pourries sont formés par des *fructosanes* (lévulanes) accompagnés d'une petite proportion de *glucosanes*. L'état actuel de nos méthodes ne permet cependant pas, comme c'est d'ailleurs le cas pour beaucoup d'autres polyoses naturels, de décider si l'on est en présence d'un *glucolévulane*, dans la composition duquel entreraient à la fois les 2 sucres, ou s'il s'agit simplement d'un mélange de *lévulane* avec un peu de *glucosane*.

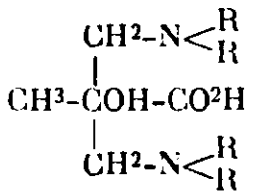
(Laboratoire de chimie organique de l'Ecole Polytechnique tchèque de Prague (Tchécoslovaquie).

N° 44 — Étude sur les anesthésiques locaux; par M. Ernest FOURNEAU.

(27.4.1921.)

Acides oxyaminés (III).

Dérivés de l'acide diamino-oxyisobutyrique :



Les dérivés benzoylés des éthers de l'acide diméthyl-amino-oxyisobutyrique (*Bull. Soc. Chim.*, (4), t. **5**, p. 229; 1909) sont moins toxiques que les dérivés des aminoalcools correspondants (diméthylaminotriméthylcarbinol), mais leurs sels sont beaucoup trop acides au tournesol et, partant, leurs solutions beaucoup trop irritantes pour pouvoir être employées dans l'anesthésie locale. On pouvait penser que l'introduction d'une nouvelle fonction aminée dans la molécule aurait pour résultat de donner des sels neutres. C'est pour cette raison que j'ai préparé l'éther benzoylé de l'*acide tétraméthyldiamino-oxyisobutyrique*. Je dirai tout de suite que le chlorhydrate de ce dérivé benzoylé n'est pas rigoureusement neutre au tournesol et que sa solution à 1 0/0 est irritante quand on l'instille sous la paupière; il n'offre donc pas de supériorité sur les produits connus.

La matière première de ces recherches est l'*acide dichloro-oxyisobutyrique* déjà préparé par Grimaux et Adam qui en ont fait la base de leur belle synthèse de l'acide citrique (*C. R.*, t. **49**, p. 1252). Voici comme on l'obtient :

On refroidit par de la glace un mélange de 50 gr. de dichloro-

acétone et de 50 cc. d'acide cyanhydrique à 25 0/0; on y ajoute 1 cc. d'ammoniaque. Le mélange s'échauffe, la dichloroacétone se dissout peu à peu. Il se fait 2 couches qui toutefois se mélangent par un très léger chauffage. Abandonner une nuit. Ajouter 60 gr. de HCl concentré et saturer la solution avec HCl gazeux jusqu'à ce que l'augmentation de poids atteigne 40 gr. On chauffe au B.-M. pendant 2 h. à 80°, puis pendant 4 h. à 100°. Du chlorhydrate d'ammoniaque se précipite par refroidissement. On épuise avec 1 litre d'éther. On évapore l'éther qui laisse 60 gr. de résidu. Ce dernier est trituré avec du benzène (150 cc.) et laissé en contact pendant 24 h. avec ce solvant. On essore et on lave avec un peu de benzène. On obtient 55 gr. d'acide presque pur (théorie 60,5). Sans le purifier davantage on le transforme en son éther éthylique.

Dichloro-oxyisobutyrate d'éthyle :

Acide dichloro-oxyisobutyrique.....	50gr
Alcool absolu.....	175
Acide chlorhydrique gazeux.....	18

Chauffer pendant 3 h. à l'éb. Évaporer la plus grande partie de l'alcool. Traiter par 3 vol. d'eau. Épuiser à l'éther. Laver la solution éthérée avec du bicarbonate de soude puis la sécher sur du sulfate de soude. Évaporer l'éther. Distiller le résidu dans le vide. — P. E. = 112° sous 13 mm. Cristallise par refroidissement. Rendement = 43gr,50.

Dosage de chlore (Na et alcool absolu) : substance, 0,3241 donne 0,4321 AgCl. — Calculé : Cl 0/0, 32,9. — Trouvé : Cl 0/0 32,9.

Tétraméthyldiamino-oxyisobutyrate d'éthyle :

$$\begin{array}{c} CH^2\text{-}N(CH^3)^2 \\ | \\ CH^3\text{-}COH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}N(CH^3)^2 \end{array}$$

Dichloro-oxyisobutyrate d'éthyle.....	26gr
Diméthylamine en sol. benzénique à 30 0/0...	90

Chauffer 6 h. à 110°. On essore le chlorhydrate de diméthylamine. La solution filtrée, évaporée en partie pour chasser l'excès de diméthylamine, est extraite avec HCl étendu. On sépare la couche benzénique et on sature la solution acide par du carbonate de soude : on enlève l'éther aminé par agitation avec du chloro-

forme. La solution chloroformique est séchée sur du carbonate de potasse et distillée; le résidu est fractionné dans le vide. La plus grande partie du liquide passe à 115° sous 12 mm. Rendement = 20 gr.

Dosage d'azote (Kjeldahl) : substance, 0,2320; SO^4H^2 *n*/10, 21,7. — Calculé pour $C^{11}H^5O^3N^2 = 213,12$: N 0/0, 13,18. — Trouvé : N 0/0, 13,06.

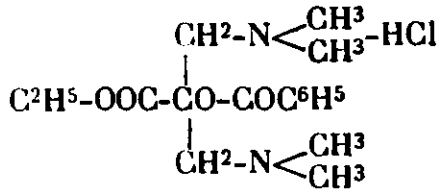
Tétraéthyldiamino-oxyisobutyrate d'éthyle. — Cet éther se prépare de la même façon que le précédent. Il bout à 158° sous 22 mm.

Acide tétraméthyldiamino-oxyisobutyrique.

Tétraméthyldiamino-oxyisobutyrate d'éthyle...	5gr
Eau.....	50

Chauffer 4 h. à reflux. Évaporer à sec dans le vide. Le résidu pèse 4gr,50. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme; moins soluble dans l'acétone, insoluble dans l'éther. On l'obtient en belles aiguilles en le faisant cristalliser dans un mélange d'alcool et d'acétone. Saveur fortement sucrée P. F. = 180°,

Chlorhydrate de benzoyltétraméthyldiamino-oxyisobutyrate d'éthyle :



Tétraméthyldiamino-oxyisobutyrate d'éthyle..	3gr
Benzène.....	6
Chlorure de benzoyle..	2gr
Benzène.....	6

Mélanger les deux solutions. La température du liquide s'élève notablement et une masse gélatineuse se précipite. On porte immédiatement le mélange au B.-M. bouillant. Tout se dissout et par refroidissement la solution se prend de nouveau en masse cristalline. On l'essore, on la lave avec du benzène puis on la fait recristalliser dans l'acétone. On obtient ainsi des prismes durs fondant à 155°, très solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'acétone.

Ces cristaux déterminent sur la langue une sensation d'anesthésie intense : leur solution est légèrement acide au tournesol.

Dosage de chlore : substance, 0.2183 donne AgCl, 0gr,1124. — Calculé pour $C^{17}H^{27}O^4N^2Cl$ 0/0, 358,58; 9,88. — Trouvé : Cl 0/0, 10,01.

Action de l'ammoniaque sur l'acide dichloro-oxy-isobutyrique. — Acide iminobisaminooxyisobutyrique :

Acide dichloré.....	10gr
Ammoniaque aqueuse.....	120

Saturer la solution d'ammoniaque. Chauffer 5 h. à 100°. Évaporer à sec dans le vide. Le résidu, solide, est repris par 15 gr. d'eau chaude. Tout se dissout et par refroidissement un corps jaunâtre se précipite sous forme de croûtes sans apparence cristalline. On le reprend par de l'eau chaude et on ajoute 1/5 d'alcool. Le produit se sépare de nouveau en croûtes dures formées de cristaux microscopiques fondant à 214°. Il est neutre au tournesol et contient du chlore. C'est le chlorhydrate d'un acide aminé plus basique que l'ammoniaque. Le dosage de chlore et celui de l'azote s'accordent avec la formule suivante :

$$[CH^2\text{-}COH(CO^2H)CH^2NH^2]NH,HCl \ldots \quad 287,7$$

Chlore : trouvé : 12.1. — Calculé : 12.32. — *Azote* : trouvé : 14.2. — Calculé : 14.60.

(Laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.)

N° 45. — Hydrogénation catalytique des phénylhydrasones ; par M. Alphonse MAILHE.

(24.4.1921).

On sait que l'hydrogénation des phénylhydrazones, effectuée en solution alcoolique à l'aide d'amalgame de sodium et d'acide acétique cristallisable, selon la méthode de Tafel, conduit à un mélange de deux amines primaires, dont l'une est constituée par l'aniline :

$$C^6H^5NH\text{-}N{=}CHR + 2H^2 = C^6H^5NH^2 + RCH^2NH^2$$

Pour obtenir de bons rendements, la réaction doit se faire constamment en milieu acide.

Arbousof (1), a montré que les phénylhydrazones des aldéhydes

(1) *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. **45**, p. 74, 1913.

aliphatiques de rang élevé, se dédoublent en nitriles et amines, au contact de certaines chlorures métalliques :

$$C^6H^5NH\text{-}N{=}CHR = C^6H^5NH^2 + RCN$$

On pouvait se demander comment se comporteraient ces composés par hydrogénation au contact de nickel divisé très léger, chauffé à une température assez basse, comprise entre 180° et 190°.

On sait que la plupart des phénylhydrazones sont des liquides visqueux qui distillent à la pression ordinaire en se décomposant partiellement. Il y avait lieu de craindre dès lors, que l'hydrogénation par voie sèche ne conduise à une destruction profonde de la molécule. L'expérience a montré qu'il n'en est rien, si l'on prend la précaution de pratiquer la réduction dans un rapide courant d'hydrogène.

1° *Valéraldéhyde - phénylhydrazone* $C^6H^5NH.N{=}CH.CH^2CH(CH^3)^2$. J'ai préparé cette phénylhydrazone en mélangeant à froid, 38 gr. de phénylhydrazine pure à 30 gr. d'aldéhyde isovalérique. Elle distille complètement à 183° sous 52 mm. C'est un liquide visqueux de couleur jaune. Lorsqu'on l'entraine lentement par un fort courant d'hydrogène sur le nickel divisé chauffé à 180°-190°, on peut la transformer tout entière sans mouiller le catalyseur. Le liquide recueilli, soumis à la rectification, abandonne les tractions suivantes :

De 90° à 110°	1 p.
De 110° à 120°	2
De 120° à 140°	2
De 140° à 160°	1
De 160° à 200°	12
> 200°	1

La première est fortement alcaline et se carbonate immédiament à l'air ; elle fournit la réaction de la carbylamine. Traitée par le chlorure de chaux elle ne donne pas la réaction de la mauvéine, ce qui indique l'absence d'aniline. Elle est constituée en majeure partie par de l'*isoamylamine*. La seconde portion se carbonate également à l'air et ne donne pas de coloration par le chlorure de chaux; mais elle possède nettement l'odeur du nitrile isoamylique que l'on retrouve d'ailleurs dans les 3e et 4e fractions. L'ensemble du produit bouillant de 90° à 160°, a été traité par l'acide chlorhydrique dilué pour dissoudre les bases. Il s'est séparé un liquide qui distille entièrement à 129°; c'est l'*isoamylnitrile*, que j'ai identifié par hydratation à l'aide de la potasse alcoolique. Il forme environ les 5/6 du produit distillant au-dessous de 160°.

La fraction la plus importante, bouillant de 160 à 200°, est alcaline; c'est de l'*aniline*, mélangée d'une petite quantité de *diisoamylamine*. Afin d'examiner la proportion de cette base, j'ai essayé de la détruire sur du nickel à 350°. Tandis que l'aniline reste intacte, la diisoamylamine se scinde en hydrogène, amylène et amylnitrile (1). Le liquide total, a fourni dans ces conditions un faible dégagement d'hydrogène et l'on ne peut isoler dans les produits de la réaction que très peu de nitrile. Cette expérience indique que le mélange distillant de 160 à 200°, ne contient que très peu de diisoamylamine.

On voit qu'au contact du nickel à 180-190°, l'hydrogénation de la valéraldéhyde-phénylhydrazone, produit deux réactions bien distinctes.

La première scinde la molécule à l'union des deux atomes d'azote et fournit deux résidus, qui en se complétant par de l'hydrogène, donnent un mélange d'aniline et d'isoamylamine :

$$C^6H^5NH\text{-}N{=}CHCH^2CH(CH^3)^2 + 2H^2$$
$$= C^6H^5NH^2 + (CH^3)^2CH\text{-}CH^2CH^2NH^2$$

Une partie de l'amine aliphatique se détruit en présence du catalyseur en ammoniac et amine secondaire qui bout à 187°, et accompagne l'aniline dans la distillation :

$$2((CH^3)^2CH\text{-}CH^2CH^2NH^2 = NH^3 + [(CH^3)^2CH\text{-}CH^2CH^2]^2NH$$

Dans la seconde réaction, la plus importante, la valéraldéhyde-phénylhydrazone se décompose en aniline et isoamylnitrile, sans même qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'hydrogène :

$$C^6H^5NH\text{-}N{=}CHC^4H^9 = C^6H^5NH^2 + C^5H^9CN$$

Si on compare les quantités d'amines aliphatiques obtenues dans le 1er cas et de nitrile isolé dans le second, on trouve que la seconde réaction constitue la réaction normale de l'hydrogénation et que la première est tout à fait secondaire et très faible.

2° *Isobutaldéhyde-phénylhydrazone* $C^6H^5NH.N = CH.CH(CH^3)^2$. En mélangeant 30 gr. d'aldéhyde isobutylique à 45 gr. de phénylhydrazine maintenue à basse température, on obtient après rectification 60 gr. d'isobutaldéhyde phénylhydrazone pure, qui bout à 167° sous 52 mm.

(1) A. Mailhe et F. de Godon, *C. R.*, t. 165, p. 507.

Son hydrogénation effectuée dans les mêmes conditions que la précédente, fournit un liquide d'où l'on sépare par rectification :

De 70° à 80°	1 p.
De 80° à 125°	5
De 125° à 170°	1
De 170° à 190°	10
> 190°	4

La première portion, fortement alcaline, se carbonate à l'air, ne se colore pas par le chlorure de chaux et donne la réaction de la carbylamine. Elle est formée en majeure partie par l'*isobutylamine* $(CH^3)^2CH.CH^2NH^2$, bouillant à 68°. La seconde fraction est également alcaline. En la saturant par de l'acide chlorhydrique dilué, il se sépare un liquide qui bout à 108°. C'est l'*isobutylnitrile*, $(CH^3)^2CH.CN$.

Le produit qui distille de 170° à 190°, est fortement alcalin. Il est constitué par de l'aniline et une petite quantité de bases aliphatiques secondaire et tertiaire. On peut doser la proportion de ces dernières en les saturant par de l'acide oxalique N/10 en présence de tournesol. Il a suffi d'ajouter au mélange d'aniline et des bases alphatiques, 5 cc. de liqueur acide pour obtenir le virage de l'indicateur, ce qui indique la présence de quantités très faibles d'amines secondaire et tertiaire.

Dans le cas de l'isobutaldéhyde-phénylhydrazone, comme dans le cas de son homologue supérieur, la réaction principale et importante d'hydrogénation, consiste simplement dans un dédoublement en aniline et nitrile isobutyrique, ce qui ne nécessite pas la présence d'hydrogène :

$$C^6H^5NH\text{-}N=CH\text{-}CH(CH^3)^2 = C^6H^5NH^2 + (CH^3)^2CH\text{-}CN$$

Une seconde réaction accessoire et faible effectuée avec utilisation d'hydrogène, fournit de l'aniline et de l'isobutylamine, dont une petite portion se dédouble en ammoniac et amine secondaire :

$$C^6H^5\text{-}NH\text{-}N=CH\text{-}CH(CH^3)^2 + 2H^2 = C^6H^5NH^2 + (CH^3)^2CH\text{-}CH^2NH^2$$

$$2C^4H^9NH^2 = NH^3 + (C^4H^9)^2NH$$

La constitution des phénylhydrazones des cétones aliphatiques $C^6H^5NH.N=CR^2$ montre qu'il ne peut pas se former de nitriles par dédoublement. Il était intéressant d'examiner les produits de l'hydrogénation catalytique de ces composés.

1° *Acétone-phénylhydrazone* $C^6H^5NH.N=C(CH^3)^2$. J'ai préparé cette hydrazone en traitant à froid 30 gr. de phénylhydrazine

par de l'acétone en excès. Après séparation de l'eau et de l'acétone non combinée, on obtient un produit pur qui bout entièrement à 161° sous 54 mm. et distille à 257° à la pression ordinaire en se décomposant.

Lorsqu'on entraîne cette acétone-phénylhydrazone, par un fort courant d'hydrogène sur du nickel chauffé à 180°, on constate un dégagement de vapeurs alcalines. Du produit liquide recueilli, on isole une petite quantité d'amines primaire et secondaire aliphatiques et de l'aniline. Mais la majeure partie du composé primitif n'est pas transformée. Pour arriver à une hydrogénation totale, il est nécessaire d'élever la température du catalyseur jusqu'à 220-230°. Dans ces conditions, on peut isoler dans le produit obtenu : 1° une petite quantité d'amine primaire entre 40° et 60°; c'est l'*isopropylamine* $(CH^3)^2CH.NH^2$ bouillant à 34°, dont la majeure partie a été emportée par les gaz; elle forme un chlorhydrate dans l'éther et donne la réaction de la carbylamine; 2° une quantité plus importante d'amine secondaire, la *diisopropylamine* $[(CH^3)^2CH.]^2NH$, qui bout à 84°; 3° entre 140° et 190°, distille la majeure partie du liquide qui est formé par l'aniline ayant entraîné une certaine dose d'amines grasses, car cette portion bleuit fortement le tournesol et donne des fumées blanches avec l'acide chlorhydrique.

Toutes les différentes fractions qui ont été isolées sont entièrement solubles dans HCl dilué, ce qui montre qu'elles ne contiennent que des bases aminées.

On voit que l'hydrogénation de l'acétone-phénylhydrazone se fait effectivement en coupant la molécule à l'union des deux atomes d'azote, et les deux résidus formés se saturent immédiatement par de l'hydrogène en donnant de l'aniline et de l'isopropylamine :

$$C^6H^5NH\text{-}N=C(CH^3)^2 + 2H^2 = C^6H^5NH^2 + (CH^3)^2CH\text{-}NH^2$$

2° *Méthylpropylcétone-phénylhydrazone* :

$$C^6H^5NH\text{-}N=C\begin{cases}CH^3\\CH^2CH^2CH^3\end{cases}$$

J'ai préparé cette phénylhydrazone en mélangeant à froid 18 gr. de méthylpropylcétone à 24 gr. de phénylhydrazine. Après séparation de l'eau, le liquide obtenu distille à 185° sous 62 mm.

L'hydrogénation a été effectuée sur nickel à la température de 220-230°. Durant toute la réaction on constate le dégagement

de gaz ammoniac et d'amine primaire que l'on peut caractériser. Le liquide transformé, soumis au fractionnement fournit après rectification :

De 85° à 105°	2 p.
De 105° à 165°	1
De 165° à 190°	5
> 199°	1

La première partie est formée par l'amine primaire, l'*amino₂ pentane*, $CH^3CHNH^2CH^2CH^2CH^3$ qui bout à 87°; elle fournit une phénylurée, fondant à 114-115°. La portion 165-190° est constituée par un mélange d'aniline et d'amine secondaire, *la di(métho₁ butyl) amine* $\left(\begin{matrix} CH^3CH^2CH^2CH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\right)^2 NH$, qui bout à 185-190°. On la dose aisément à l'aide d'acide oxalique N/10 en présence de tournesol. Sur 13 gr. de mélange d'aniline et de base secondaire, il a fallu ajouter 175 cc. d'acide titré pour faire virer le réactif indicateur, ce qui correspond à $2^{gr},71$ d'amine aliphatique. La séparation de l'aniline dans ce mélange permet d'obtenir l'oxalate dont la décomposition par la soude régénère la di (métho₁ butyl) amine.

L'hydrogénation de la méthylpropylphénylhydrazone, se fait donc d'une manière identique à celle de la précédente, selon la réaction :

$$C^6H^5NH\text{-}N{=}C\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown CH^2CH^2CH^3\end{matrix} + 2H^2 = C^6H^5NH^2 + \begin{matrix} CH^3CH^2CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH\text{-}NH^2$$

On voit que les réactions d'hydrogénation des phénylhydrazones des aldéhydes et des cétones sont complètement différentes :

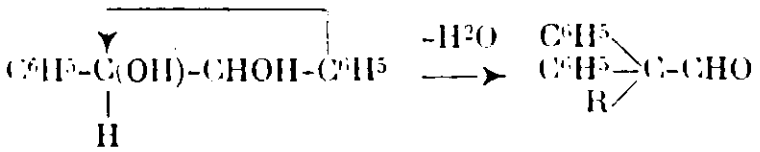
Les premières se décomposent en *nitrile* et *aniline*, sans que l'hydrogène ait à intervenir; en outre, il y formation accessoire et très faible d'aniline et d'amine aliphatique. On pourrait penser que celle-ci provient de l'hydrogénation du nitrile. Mais la fixation d'hydrogène sur les nitriles est assez pénible; c'est pour cette raison que nous croyons que l'amine provient d'un dédoublement de l'hydrazone.

Les secondes subissent une réaction d'hydrogénation complète avec rupture de la chaîne à l'union des deux atomes d'azote; il y a formation d'*aniline* et d'une *amine primaire aliphatique*, accompagnée d'une dose importante d'amine secondaire.

N° 46. — Sur les transpositions hydrobenzoïniques, semihydrobenzoïniques et semipinacoliques. Étude de la déshydratation des alcoylhydrobenzoïnes, par **MM. M. TIFFENEAU** et **A. ORÉKHOFF.**

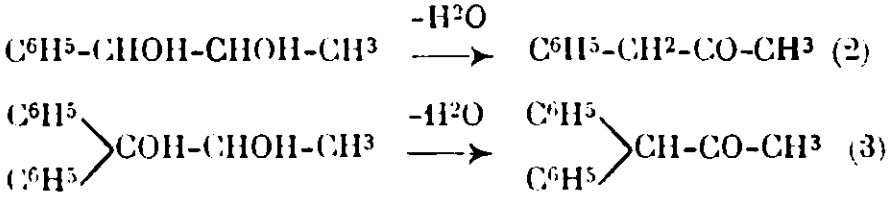
(30.4.1921)

Dans une première note, qui remonte à 1906, l'un de nous avait montré, en collaboration avec M. Dorlencourt (1), que les alcoylhydrobenzoïnes subissent par leur déshydratation en milieu acide une transposition analogue à celle de leur homologue, l'hydrobenzoïne, avec formation d'alcoyldiphénylacétaldéhydes.



Toutes ces réactions se rattachent visiblement à la transposition hydrobenzoïnique type et constituent le groupe des transpositions hydrobenzoïniques.

Dans ce groupe très homogène, on voit que la partie de molécule $-CHOH-C^6H^5$, commune à l'hydrobenzoïne et à ses homologues, est le point de départ du radical migrateur et que la présence du C^6H^5 est indispensable à la production de la transposition, car, avec tout autre radical non aromatique, la transposition n'a plus lieu.

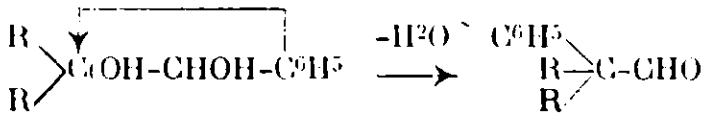


I. — *Transpositions semihydrobenzoïniques.*

On conçoit qu'en conservant cette portion commune $-CHOH-C^6H^5$, il devait être possible d'obtenir une transposition de même nature, à condition de remplacer l'autre fragment aromatique des alcoylhydrobenzoïnes par un fragment de structure analogue

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *C. R.*, 1906, t. **742**, p. 1242.
(2) Tiffeneau, *Ann. Ch. Phys.*, 1907 (8), t. **10**, p. 345.
(3) Tiffeneau et Dorlencourt, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 126.

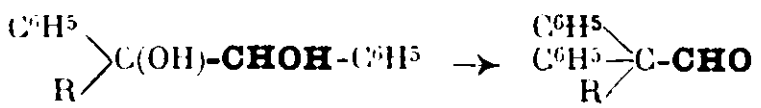
$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>C(OH)$-, mais non aromatique. L'expérience a montré qu'il en est bien ainsi (1), comme l'indique le schéma suivant :

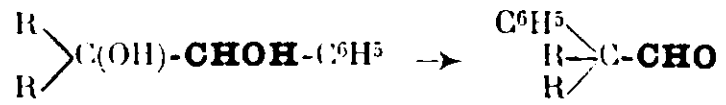


On remarquera que les glycols de ce type ne possèdent plus qu'un seul radical aromatique à l'une des extrémités de la chaine, alors que les hydrobenzoïnes possèdent deux de ces radicaux aromatiques, symétriquement disposés à chacune des extrémités.

On peut donc considérer ces nouveaux glycols comme des *semihydrobenzoïnes*, et la transposition à laquelle ils donnent lieu pourrait s'appeler la *transposition semihydrobenzoïnique*.

D'ailleurs, les transpositions hydrobenzoïniques et semihydrobenzoïniques appartiennent à un même type : elles résultent d'une migration phénylique de même nature qui se produit chaque fois que, dans un glycol au moins une fois aromatique, le C^6H^5 se trouve au voisinage d'une fonction alcool secondaire dont l'oxygène est plus stable que celui de la fonction alcool voisine et persiste dans le produit de transposition sous forme d'oxygène aldéhydique (l'oxygène persistant et le CH qui lui sert de support sont marqués en caractères gras dans les formules suivantes) :





Ajoutons enfin que toutes ces transpositions, bien que se produisant avec des glycols qui n'appartiennent pas au type pinacone, se rattachent, ainsi que nous l'avons montré dans une note antérieure (2), à la *transposition pinacolique*, dont elles ne sont qu'un cas particulier, résultant de ce que l'hydrogène non oxhydrylé, qui représente ici un véritable radical, est opposé à un radical phénylé et que ce dernier émigre toujours de préférence à l'atome d'hydrogène.

Mais là ne se limitent pas les phénomènes de migration dont les alcoylhydrobenzoïnes sont le siège.

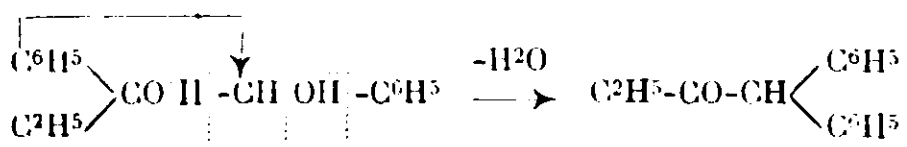
(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *Ann. Ch. Phys.*, (8), t. **16**, p. 217.
(2) Tiffeneau et Orékhoff *C. R. Ac. Sc.*, 1921, t. **30**, p. 387.

II. — *Transpositions semipinacoliques.*

Tandis que les réactions migratrices précédentes (transpositions hydrobenzoïniques et semihydrobenzoïniques) s'accomplissent sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, nous avons observé que l'acide sulfurique concentré produit une transposition différente, appartenant à un type bien connu, à savoir le type pinacolique vrai.

Déjà l'un de nous (1) avait constaté dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'éthylhydrobenzoïne la présence, d'une part d'éthyldésoxybenzoïne formée sans transposition, d'autre part d'un composé indéterminé qu'on pouvait présumer être le même produit de transposition aldéhydique que dans l'action de l'acide dilué.

Nous avons repris cette étude et nous avons constaté, comme on le verra plus loin dans la partie expérimentale, que le produit ainsi obtenu n'est pas aldéhydique mais cétonique : c'est la diphényl-1.1-butanone $C^2H^5.CO.CH(C^6H^5)^2$. Il y a donc eu transposition phénylique, mais ce n'est plus le même phényle qui a émigré, ainsi que le montre le schéma suivant



Ethylhydrobenzoïne. Diphénylbutanone.

On voit clairement ici que c'est l'oxhydryle secondaire qui s'est éliminé (traits pointillés), tandis que l'oxygène qui persiste sous la forme cétonique provient de l'oxhydryle tertiaire (2).

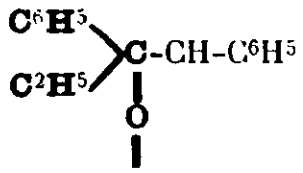
Dans ce cas, comme dans la transposition pinacolique, le phénomène apparait nettement comme résultant d'une nécessité structurale rigoureusement évidente.

Aussi cette nouvelle transposition rentre-t-elle directement dans le groupe des transpositions pinacoliques ; toutefois, comme la structure des alcoylhydrobenzoïnes ne correspond que par l'une de leurs moitiés à celle d'une pinacone, il conviendrait de donner à cette transposition le nom de *transposition semipinacolique.*

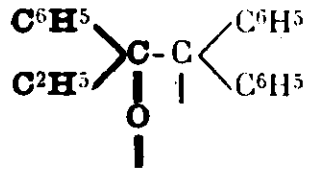
(1) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **25**, p. 182.

(2) L'un de nous (Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, (4), t. **25**, p. 108, 112) a déja rapporté deux exemples de cette particularité dont nous avons, nous-mêmes, observé d'autres cas qui seront relatés prochainement.

Dans les schémas intermédiaires ci-dessous, la partie commune aux transpositions pinacoliques et semipinacoliques a été composée en caractères gras.



Transposition semipinacolique.

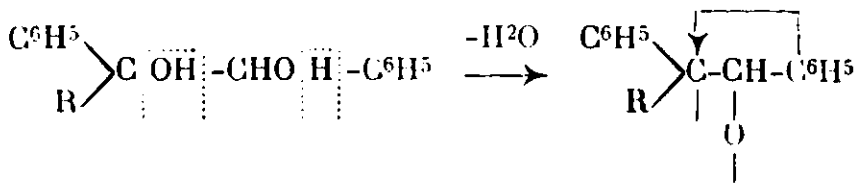


Transposition pinacolique.

Ainsi les alcoylhydrobenzoïnes peuvent, suivant la nature du réactif déshydratant employé, être le siège de deux sortes de transpositions. Les unes, *transpositions hydrobenzoïniques*, sont produites sous l'action de l'acide sulfurique dilué et donnent naissance à des alcoyldiphénylacétaldéhydes; les autres, *transpositions semipinacoliques*, résultent de l'intervention de l'acide sulfurique concentré et conduisent à la formation de diphénylalcoylcétones. Ces deux groupes de réactions transpositrices peuvent ainsi se distinguer très nettement tout à la fois par leur appellation et par la nature de leur terme final.

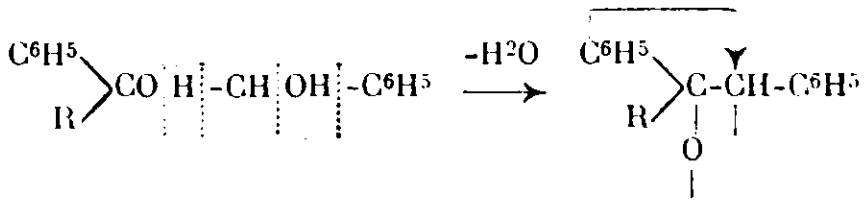
Il reste maintenant à expliquer comment la concentration du réactif peut faire varier d'une façon aussi radicalement différente l'orientation de la réaction déshydratante dont les alcooylhydrobenzoïnes peuvent être l'objet. Sans doute on conçoit que des réactifs de concentrations variées puissent produire des effets différents. C'est ainsi que pour la pinacone elle-même on sait que l'acide sulfurique dilué donne de la pinacoline, tandis que, concentré, cet acide fournit du butadiène. Mais on remarquera que ces deux réactions restent normales et que la nature du réactif a simplement orienté le mode de déshydratation des oxhydryles.

Au contraire, dans les cas rapportés ici, une seule des réactions, celle qui donne lieu à la transposition *semihydrobenzoïnique*, paraît normale, car, sous l'influence du réactif déshydratant (acide sulfurique dilué à chaud), c'est, comme dans le cas le plus général, l'oxhydryle tertiaire, le moins stable, qui s'élimine.



Il n'en est plus de même dans le cas de la transposition *semipinacolique* où, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré à

froid, c'est l'oxhydryle secondaire qui, malgré sa plus grande stabilité, est éliminé.

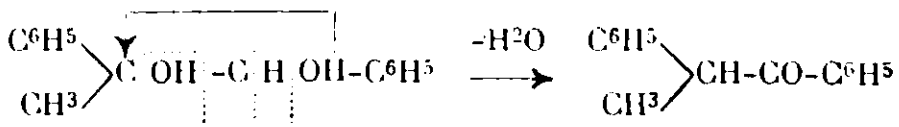


Sans doute, on peut supposer que dans ce cas l'oxhydryle s'élimine à la suite d'un phénomène d'addition du réactif ou par toute autre réaction secondaire que nous ne pouvons préjuger actuellement.

Cette question ne nous semble donc pas pouvoir être résolue avec les trop rares faits que nous possédons ; mais des recherches entreprises dans notre laboratoire par Mlle Lévy, paraissent devoir conduire à une explication rationnelle du mécanisme de ces réactions.

Ajoutons, pour terminer, que ce n'est pas seulement le réactif qui peut conditionner ainsi la marche de la réaction, mais également pour un même réactif, la nature des substitutions opérées soit sur la chaîne aliphatique, soit sur les noyaux aromatiques des alcoylhydrobenzoïnes.

C'est ainsi que la méthylhydrobenzoïne, traitée par l'acide sulfurique concentré à froid, ne subit pas de transposition semipinacolique, mais, ainsi qu'on le verra plus loin, elle se transforme simplement en méthyldésoxybenzoïne sans migration.



Méthylhydrobenzoïne. Méthyldésoxybenzoïne.

L'isobutylhydrobenzoïne et le triphénylglycol subissent une transformation analogue (1). Par contre, l'éthylhydrobenzoïne, dans les mêmes conditions, fournit à la fois l'éthyldésoxybenzoïne et le produit de transposition semipinacolique, la diphénylbutanone $(C^6H^5)^2.CH.CO.CH^2.CH^3$.

L'étude des homologues propylés et butylés a été entreprise dans notre laboratoire par M. F. Billard et elle a conduit à des résultats analogues à ceux fournis par l'éthylhydrobenzoïne et qui sont consignés dans le mémoire qui fait suite au présent.

(1) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1919 (4), t. **25**, p. 162 et 186.

Il s'agit donc bien de réactions présentant un caractère très général appartenant toutes, directement ou indirectement, au type pinacolique et dont le mécanisme reste encore à préciser, tout au moins pour l'une d'entre elles (semipinacolique).

Partie Expérimentale.

I. — *Méthylhydrobenzoïne.*

$C^6H^5(CH^3)$-C(OH)-CHOH-C^6H^5

Déshydratation de la méthylhydrobenzoïne par l'acide sulfurique concentré. — On introduit peu à peu 25 gr. de glycol finement pulvérisé, dans 200 cc. d'acide sulfurique concentré refroidi dans la glace. Le glycol se dissout avec une coloration violette très intense. On laisse reposer 2 heures à la température ordinaire, on verse dans 2 litres d'eau glacée et on extrait deux fois à l'éther. La solution éthérée séchée sur SO^4Na^2 donne, après évaporation, un résidu qui cristallise entièrement par refroidissement. Rendement : 18 gr. (= 78 0/0 de la quantité théorique). Le point de fusion (58-59°) ne change pas après recristallisation dans l'alcool.

Le mélange de ce corps avec de la méthyldésoxybenzoïne, obtenue d'après les indications de V. Meyer et Oelkers (1), fond également à 58-59°

L'*oxime*, préparée dans les conditions usuelles et recristallisée dans l'alcool, fond à 124-125°. Par contre, un mélange de cette oxime avec celle de l'aldéhyde diphénylméthylacétique préparée par MM. Tiffeneau et Dorlencourt (2) fond déjà vers 100-105°.

La *semicarbazone* de la méthyldésoxybenzoïne qui n'a pas encore été décrite, cristallise dans l'alcool chaud en petites aiguilles fusibles à 214-215°.

II. — *Ethylhydrobenzoïne.*

$C^6H^5(C^2H^5)$-C(OH)-CHOH-C^6H^5

Déshydratation de l'éthylhydrobenzoïne par l'acide sulfurique concentré à froid. — La déshydratation de l'éthylhydrobenzoïne et la séparation des deux produits formés a été faite exactement

(1) *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, 1295.
(2) *Ann. Ch. Phys.* (8), t. **16**, p. 255.

d'après les indications données par l'un de nous en collaboration avec M. Zive (1).

Pour établir la constitution du « deuxième produit », nous l'avons soumis à l'oxydation par l'oxyde d'argent et par l'acide chromique.

Le premier réactif n'a aucune action ; on peut retirer du mélange toute la cétone mise en œuvre, en la transformant en semicarbazone peu soluble.

Par contre, l'acide chromique attaque facilement la cétone.

2 gr. de cétone pure et cristallisée sont dissous dans 10 cc. d'acide acétique cristallisable et additionnés de 2 gr. de CrO^3 pulvérisé. Il se produit une très vive réaction et l'acide acétique entre en ébullition.

Quand la réaction s'est calmée, on chauffe encore quelques instants à ébullition, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte franchement verte, puis on verse dans 150 cc, d'eau et on reprend par l'éther. La solution éthérée est lavée à la soude diluée, puis à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 et évaporée. Le résidu huileux, amorcé avec une trace de benzophénone, cristallise immédiatement. Les cristaux essorés sur une plaque poreuse fondent à 48-49°. Un mélange avec de la benzophénone pure n'accuse pas d'abaissement du point de fusion.

Pour compléter la caractérisation de la diphénylbutanone, nous en avons encore préparer l'oxime.

Celle-ci se dépose de sa solution alcoolique en grosses tables rectangulaires fusibles à 121-122°.

Un mélange de cette oxime avec celle de l'éthyldésoxybenzoïne fond déjà vers 95-100°.

Déshydratation de l'éthylhydrobenzoïne par l'acide sulfurique dilué à chaud. — Cette déshydratation a déjà été étudiée par MM. Tiffeneau et Dorlencourt (*loc. cit.*). Il était intéressant de reprendre cette étude afin de vérifier si dans cette réaction, il ne se forme pas soit d'autres produits de transposition, soit des composés intermédiaires capables d'éclairer le mécanisme de la réaction.

On chauffe 40 gr. de glycol avec 600 cc. d'acide sulfurique dilué au cinquième pendant 3 heures à reflux et à légère ébullition ; on laisse refroidir et on extrait 2 fois à l'éther.

La solution éthérée, lavée à la soude diluée, puis à l'eau et séchée sur SO^4Na est évaporée au bain-marie.

(1) Orékhoff et Zive. *Bull. Soc. chim.*, (1919), t. 25, p. 183.

Le résidu huileux est distillé dans le vide. Il passe entièrement entre 192-194° sous 20 mm. en laissant un très faible résidu goudronneux.

Rendement : 33 gr. (= 88 0/0 de la théorie).

Pour nous assurer que le corps ainsi obtenu était homogène, nous en avons transformé 15 gr. en semicarbazone. Celle-ci se forme très facilement et cristallise dans l'alcool en belles aiguilles fusibles à 175-176°. Malgré une étude minutieuse des eaux-mères de cette semicarbazone, nous ne sommes pas arrivés à déceler la présence d'une deuxième substance isomere, de sorte qu'on peut conclure que l'aldéhyde obtenue est un corps unique.

L'*oxime*, préparée à la manière habituelle, cristallise dans l'alcool en très petits cristaux blancs fusibles à 131-132°.

L'*aldéhyde diphényl-éthylacétique* $\frac{(C^6H^5)^2}{C^2H^5}>C\text{-}CHO$ régénérée de sa semicarbazone par hydrolyse, se présente sous forme d'une huile très épaisse, légèrement jaunâtre et ne cristallisant pas, même après un séjour prolongé dans un réfrigérant.

Oxydation de l'aldéhyde. — On dissout 5 gr. de produit dans 100 cc. d'alcool, on ajoute une solution de 7 gr. de $AgNO^3$ dans 7 cc. d'eau, puis, par fractions de 5 cc. toutes les 10 minutes, one solution de 5 gr. de KOH dans 50 cc. d'eau. On laisse en contact jusqu'au lendemain, on filtre, on lave le précipité à l'eau chaude, on fait passer un courant de CO^2 jusqu'à saturation, on concentre au bain-marie et on acidifie par SO^4H^2 au 1/5. L'acide formé se dépose sous forme d'un précipité floconneux. On filtre et on sèche sur une plaque poreuse. P. F. 172-173° (1).

Analyse. — Subst., 0gr,1216; CO^2, 0gr,3572; H^2O, 0gr,0739. — Trouvé : C 0/0, 80,11; H, 6,80. — Calculé peur $C^{16}H^{16}O^2$: C 0/0, 80,00 ; H, 6,66.

N° 47. — Sur les transpositions hydrobenzoïniques et semi-pinacoliques de la propylhydrobenzoïne et de la butylhydrobenzoïne, par M. Frédéric BILLARD.

(30.4.1921)

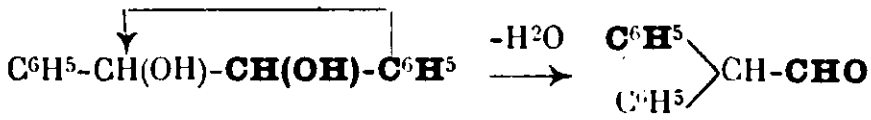
L'étude systématique des transpositions dans la série des alcoylhydrobenzoïnes, entreprise par MM. Tiffeneau et Dorlen-

(1) Mme Ramart-Lucas (*Ann Ch. phys.* (8), t. 30, p. 349) indique également, pour l'acide diphényléthylacétique préparé par synthèse, le point de fusion 172-173°.

court, puis par M. Orékhoff(1), a montré que ces transpositions peuvent s'effectuer d'après deux modes essentiellement différents suivant la nature du réactif employé et, dans quelques cas exceptionnels, suivant la structure des radicaux substituants.

Un premier mode s'observe sous l'action des acides dilués et dans la série des alcoylhydrobenzoïnes non substituées sur le noyau aromatique; il consiste dans la *transposition hydrobenzoïnique* type, transposition que MM. Tiffeneau et Orékhoff appellent *semihydrobenzoïnique* (2) parce que le radical migrateur appartient à la moitié de la molécule (formulée ici en caractères gras) qui est commune à l'hydrobenzoïne et aux alcoylhydrobenzoïnes.

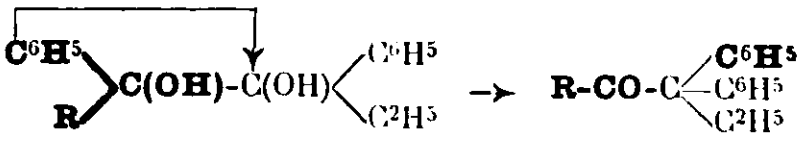
(I) Transposition hydrobenzoïnique :



(II) Transposition semihydrobenzoïnique :

Un deuxième mode s'observe surtout dans l'action des acides concentrés (3); il consiste dans une véritable *transposition pinacolique* que MM. Tiffeneau et Orékhoff appellent *semipinacolique*, parce que dans ce cas, le radical migrateur appartient à la moitié de la molécule (formulée ici en caractères gras) qui est commune aux alcoylhydrobenzoïnes et aux pinacones correspondantes :

(III) Transposition pinacolique :

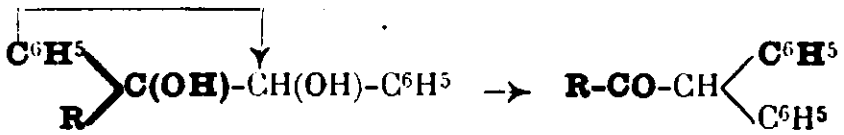


(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *Ann. Chim. Phys.* (8) (1909), t. **16**, p. 247; Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.* (1919), t. **25**, pp. 108, 112, 182, 136; Tiffeneau et Orékhoff, *C. R. Ac. Sc.* (1920), t. **171**, p. 400.

(2) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.* Voir mémoire précédent.

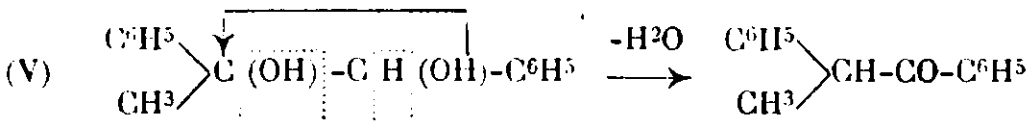
(3) MM. Orékhoff et Tiffeneau l'ont également observé dans quelques cas particuliers par action des acides dilués, mais seulement avec certaines alcoyl-

(IV) Transposition semipinacolique :



Ces deux modes de transpositions n'ont été étudiés régulièrement dans la série des alcoylhydrobenzoïnes, par les auteurs mentionnés ci-dessus, que pour les dérivés alcoylés suivants : méthyle, éthyle et isobutyle.

D'une façon générale, ces substitutions ne paraissent pas modifier l'orientation générale du premier des modes de transpositions ci-dessus décrits (I); mais il n'en est pas de même pour le second mode de transposition (IV) que produit l'action de l'acide sulfurique concentré; dans ce cas, ni la méthylhydrobenzoïne, ni l'isobutylhydrobenzoïne ne donnent de transposition semipinacolique; il y a uniquement formation d'alcoyl-désoxybenzoïne d'après le schéma suivant :



Seule l'éthylhydrobenzoïne donne à la fois une éthyldésoxybenzoïne sans transposition (schéma V) et une diphénylbutanone par transposition semipinacolique (schéma IV).

Il était donc très intéressant de rechercher si les homologues normaux de l'éthylhydrobenzoïne se comportent comme cette dernière ou comme la méthylhydrobenzoïne.

J'ai été ainsi amené à entreprendre l'étude de la *n*-propylhydrobenzoïne et de la *n*-butylhydrobenzoïne. Pour chacun de ces deux glycols, j'ai examiné d'une part l'action des acides dilués à chaud (sulfurique dilué et oxalique), d'autre part l'action de l'acide sulfurique concentré à froid.

Dans le premier cas (acide sulfurique dilué et acide oxalique cristallisé à chaud), j'ai obtenu comme avec les autres alcoylhydrobenzoïnes, la formation en quantité prépondérante des alcoyldiphényl-acétaldéhydes correspondantes; il y a donc eu transpositior semihydrobenzoïnique comme dans les expériences de MM. Tiffe

hydrobenzoïnes à substitution méthoxylée sur le noyau aromatique (*C. R. Ac. Sc.* (1920), t. **171**, p. 473); moi-même, j'ai constaté une réaction analogue dans le cas de la propylhydrobenzoïne.

neau et Dorlencourt rapportées ci-dessus. Sans doute, ces aldéhydes n'ont pu être identifiées aussi rigoureusement que l'avaient fait les auteurs précédents par transformation en acides correspondants; néanmoins leur identité n'est pas douteuse comme on le verra dans le cours de cette étude. Je dois signaler qu'à côté de ces aldéhydes, formées suivant le schéma II, j'ai observé la formation en quantité beaucoup plus faible, tantôt, dans le cas de la propylhydrobenzoïne, d'une cétone transposée formée d'après le schéma IV, tantôt, dans le cas de la butylhydrobenzoïne, d'une cétone non transposée produite suivant le schéma V.

Dans le second cas (acide sulfurique concentré à froid), j'ai observé, comme pour l'éthylhydrobenzoïne, une double orientation de la réaction; il y a eu tout à la fois formation de diphénylcétones (transposition semipinacolique, schéma IV) et d'alcoylhydrobenzoïnes sans transposition (schéma V).

Ainsi les deux homologues de l'éthylhydrobenzoïne, à chaîne normale, se comportent, à de légers écarts près, de la même manière que ce glycol vis-à-vis des deux séries de réactifs déshydratants examinés ci-dessus, alors que la méthylhydrobenzoïne et l'isobutylhydrobenzoïne se comportent d'une façon spéciale en ce qui concerne l'action d'un des réactifs (acide sulfurique concentré à froid).

Il ne m'appartient pas de rechercher ici pourquoi ces deux alcoylhydrobenzoïnes, que je n'ai pas étudiées spécialement, ne se comportent pas comme les trois glycols précédents vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré. Toutefois, je crois pouvoir conclure de l'étude systématique que j'ai faite de la *n*-propylhydrobenzoïne, et de la *n*-butylhydrobenzoïne, que l'on ne saurait invoquer ici l'ingénieuse interprétation proposée par Meerwein (1) pour expliquer, dans la série pinacolique, les différences de résistances des oxhydryles différemment substitués puisque, dans cette hypothèse, cette résistance ne saurait être la même pour deux homologues successifs, alors que les trois homologues éthyle, propyle et butyle se comportent sensiblement de la même façon.

Je me borne donc, pour le moment, à signaler sans chercher à les expliquer, les différences que présentent ces trois alcoylhydrobenzoïnes avec la méthylhydrobenzoïne et l'isobutylhydrobenzoïne, notamment en ce qui concerne l'action de l'acide sulfurique concentré à froid.

(1) MEERWEIN, *Liebig's Annalen* (1919), t. **419**, p. 121.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

n-Propylhydrobenzoïne.

Syn : Diphényl-$_{1.2}$-pentanediol-$_{1.2}$:

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5$$

Préparation de la n-Propylhydrobenzoïne.

Ce glycol s'obtient en faisant réagir l'iodure de propylmagnésium sur la benzoïne.

Préparation. — Dans un ballon contenant de l'iodure de propylmagnésium préparé avec 18 gr. de magnésium de 140 gr. d'iodure de propyle, on ajoute par petites portions, 53 gr. de benzoïne pulvérisée; on termine l'opération par un chauffage assez long, 3 à 4 heures au bain-marie.

On décompose le magnésien, on épuise à l'éther, et après distillation de l'éther on obtient un résidu solide, légèrement jaunâtre, que l'on fait cristalliser dans l'alcool étbylique.

Rendement en glycol pur : 41 gr. (= 64 0/0 de la théorie).

Propriétés. — Après plusieurs cristallisations dans l'alcool éthylique, le diphénylpropylglycol forme des aiguilles blanches légères, fusibles à 119° au bain sulfurique; il est très soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène bouillant, très peu soluble dans l'alcool froid et l'éther de pétrole.

1. — *Étude de la déshydratation par l'acide sulfurique concentré et à froid.*

1. — *Action de l'acide sulfurique concentré, à froid.* — Dans un vase contenant 100 cm³ d'acide sulfurique concentré, maintenu à 0° dans la glace, on introduit, peu à peu en agitant, 24 gr. de glycol pur et pulvérisé finement. L'opération dure 1 h. environ. On obtient une solution rouge sang, qu'on laisse reposer 1 h. et qu'on verse dans 2 litres d'eau glacée. On épuise à l'éther, on sèche et on évapore l'éther, on obtient un résidu huileux jaune que l'on rectifie dans le vide. La plus grande partie passe entre 200° et

206° sous 30 mm. (Rendement 18 gr.). Après quelques tâtonnements et dans le but de séparer la semicarbazone d'une des cétones dont la formation est plus rapide, j'ai soumis le liquide ci-dessus à l'action d'une quantité insuffisante de semicarbazide; ultérieurement, la partie non combinée a été traitée par un excès de réactif.

J'ai dissous la totalité de l'huile dans l'alcool à 95°, j'ai ajouté 5 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 4 gr. d'acétate de sodium dissous dans la plus petite quantité d'eau possible. La liqueur additionnée d'alcool jusqu'à limpidité, filtrée rapidement et abandonnée 24 h., fournit un abondant dépôt de cristaux qui, filtrés et séchés fondent vers 183° (rendement 9 gr.). Après plusieurs cristallisations dans l'alcool éthylique, j'ai obtenu des cristaux très fins, fusibles à 191°-192° au bain sulfurique, peu solubles dans l'alcool bouillant (32 parties d'alcool à 80°), très peu solubles dans l'alcool froid.

J'ai versé le filtrat alcoolique de cette semicarbazone, dans un grand excès d'eau : il s'est séparé une huile épaisse que j'ai enlevée par l'éther; le résidu de l'évaporation de l'éther, dissous dans l'alcool à 95° et traité par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium, m'a donné en 24 h. un dépôt cristallisé peu abondant que j'ai séparé par filtration, puis, par addition d'eau dans la liqueur alcoolique, deux nouvelles portions cristallisées. Par une cristallisation fractionnée dans l'alcool, j'ai obtenu une petite quantité de la semicarbazone fusible à 192°, et une nouvelle semicarbazone impure, fusible vers 98°, extrêmement soluble dans l'alcool et le benzène bouillant, très soluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'éther de pétrole. Recristallisée dans ce dernier solvant bouillant, cette nouvelle semicarbazone fond à 124°-125° au bain sulfurique.

En raison de l'extraction difficile de cette semicarbazone de ses eaux-mères alcooliques, je n'ai pu établir rigoureusement les proportions des deux semicarbazones : pour la première, le rendement est d'environ 11^{gr},50, tandis que je n'ai guère retiré plus d'un gramme de la seconde.

a) *Semicarbazone fusible à 124°-125°.* — Cette semicarbazone a été identifiée avec la *semicarbazone* de la *propyldésoxybenzoïne* préparée et décrite plus loin, et fusible à 125° au bain sulfurique; un mélange de ces deux produits fond également vers 124°-125°.

b) *Semicarbazone fusible à 191°-192° (diphénylpentanone).* — Pour régénérer la cétone de cette semicarbazone, on chauffe à

reflux 8 gr. de semicarbazone avec 100 gr. de SO^4H^2 au 1/5, pendant 3/4 d'heure, on laisse refroidir et on épuise l'huile incolore par l'éther. Par évaporation de l'éther on obtient une huile qui ne cristallise pas spontanément. Distillée dans le vide, la presque totalité passe entre 187° et 188° sous 15 mm. et constitue une huile à peu près incolore et inodore, ne cristallisant pas après refroidissement à — 15°; sa densité à 0° est 1.055.

Cette huile a été identifiée avec la diphényl-$_{1.1}$-pentanone-$_2$ préparée synthétiquement et décrite plus loin; ces deux corps ont mêmes points d'ébullition et mêmes densités, et leurs semicarbazones fondent toutes deux à 191°-192°; un mélange de ces deux semicarbazones n'accuse pas d'abaissement de point de fusion.

2. — *n-Propyldésoxybenzoïne :* $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$. — La propyldésoxybenzoïne utilisée dans les réactions ci-dessous a été préparée selon les indications de E. Bischoff (1), par l'action de l'iodure de propyle sur la désoxybenzoïne sodée, le produit obtenu fond à 33°-34°. Sa caractérisation, en vue de l'identification avec la cétone obtenue ci-dessus (semicarbazone fusible à 124°-125°), a été effectuée par sa transformation en semicarbazone et en alcool tertiaire par le bromure de phénylmagnésium.

a) Semicarbazone : $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}\underset{\underset{N\text{-}NH.CO.NH^2}{\|}}{C}\text{-}C^6H^5$. — Cette semicarbazone a été préparée en vue de l'identification avec la semicarbazone fusible à 124°-125°, obtenue précédemment.

Une solution de $2^{gr},50$ de propyldésoxybenzoïne dans 15 cm³ d'alcool à 95°, additionnée d'une solution de $2^{gr},50$ de chlorhydrate de semicarbazide et de 2 gr. d'acétate de sodium dans 4 cm³ d'eau, est chauffée au B-M à reflux : la semicarbazone est difficile à obtenir et le chauffage doit être prolongé. Après addition de 100 cm³ d'eau, on évapore l'alcool et on extrait à l'éther; le résidu épais, huileux, cristallise lentement, et les cristaux séchés sur une assiette poreuse fondent vers 100°. On les fait cristalliser dans l'alcool à 80°, où ils sont très solubles, ou de préférence dans l'éther de pétrole qui donne des cristaux fusibles à 125° au bain sulfurique.

La semicarbazone de la propyldésoxybenzoïne est très soluble

(1) E. Bischoff, *D. ch. G.*, t. **22**, p. 346.

dans l'alcool chaud (1/1) et le benzène bouillant, soluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'éther de pétrole.

b) Action du bromure de phénylmagnésium sur la propyldésoxybenzoïne. Triphényl-1.1.2-pentanol-1. — Dans un ballon contenant du bromure de phénylmagnésium, préparé avec 1 gr. de magnésium et 6gr,5 de bromure de phényle, on ajoute en trois ou quatre fois 4gr,80 de propyldésoxybenzoïne : on termine par deux heures de chauffage au B-M. Le magnésien décomposé et épuisé à l'éther donne un résidu pâteux qu'on étale sur une assiette poreuse; on obtient le lendemain une masse cristalline blanche que l'on fait cristalliser dans l'alcool éthylique.

Après plusieurs cristallisations dans ce solvant, le triphényl-1.1.2-pentanol, $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>C(OH)-CH<\begin{matrix}C^6H^5\\C^3H^7\end{matrix}$ fond à 106° au bain sulfurique.

Analyse. — Subst., 0gr,167; CO^2, 0gr,1435; H^2O, 0gr,1215. Soit en centièmes, trouvé : C, 85.91; H, 8.08. — Calculé pour $C^{23}H^{24}O$: C, 87.34; H, 7.59.

3. — *Diphényl$_{1.1}$-pentanone$_2$* : $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>CH-CO-CH^2-CH^2-CH^3$. — La diphénylpentanone a été étudiée en vue de l'identification avec la cétone (semicarbazone F. 191°-192°) obtenue ci-dessus dans la déshydratation de la propylhydrobenzoïne. J'ai d'abord préparé le diphénylpentanol par l'action de l'iodure de propylmagnésium sur l'aldéhyde diphénylacétique, puis j'ai oxydé cet alcool par le mélange chromique.

a) *Diphényl$_{1.1}$-pentanol$_2$* : $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>CH-CH(OH)-C^3H^7$. L'aldéhyde diphénylacétique qui m'a servi de point de départ a été préparée suivant les indications de M. Sommelet (1).

Dans un ballon contenant de l'iodure de propylmagnésium, préparé avec 7gr,20 de magnésium et 54 gr. d'iodure de propyle, on laisse écouler goutte à goutte 40 gr. d'aldéhyde diphénylacétique ; la réaction très vive, est terminée par un chauffage de 1 heure au B. M. On décompose le magnésien, on épuise à l'éther et l'éther évaporé laisse un résidu huileux ne cristallisant pas spontanément. Par distillation sous pression réduite, on recueille la plus grande partie passant entre 190°-195° sous 17 mm. On soumet à une deuxième rectification, et on recueille une portion de produit pur entre 188-190° sous 13 mm.

(1) Sommelet, *Ann. Chim. Phys.*, (8), t. 9, p. 484.

C'est un liquide jaunâtre, huileux, ne cristallisant pas même après refroidissement à — 15° et de $d_0 = 1.05$.

b) *Diphényl$_{1.1}$-pentanone$_2$* $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}>CH\text{-}CO\text{-}C^3H^7$. — On l'obtient par oxydation du diphénylpentanol au moyen de l'anhydride chromique en milieu acétique.

On dissout d'une part 12 gr. de l'alcool dans 150 cc. d'acide acétique pur et d'autre part 5 gr. d'anhydride chromique dans 5 cc. d'eau. La solution d'acide chromique est ajoutée lentement et l'opération terminée par un chauffage d'une heure, à l'ébullition et à reflux. La solution verte, versée dans un grand excès d'eau, est épuisée à l'éther et les éthers évaporés laissent un résidu huileux que l'on distille dans le vide : la plus grande partie passe entre 185° et 192° sous 13 mm. C'est un liquide légèrement huileux qui donne très rapidement une semicarbazone.

c) *Semicarbazone de la diphénylpentanone.* — On mélange les deux solutions suivantes : 6 gr. de cétone dans 20 cc. d'alcool à 95°, 4 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 3^{gr},50 d'acétate de sodium dans la plus petite quantité d'eau possible. On ajoute de l'alcool à 95° pour obtenir une solution limpide, on filtre et on abandonne à cristallisation.

Le produit obtenu est recristallisé dans l'alcool; il fond à 191°-192°.

Sa solubilité est de 1 p. pour 32 dans l'alcool à 80°.

Cette semicarbazone a été hydrolysée par l'acide sulfurique dilué au 1/5 ; on obtient ainsi une huile incolore qui, rectifiée dans le vide, passe à peu près complètement entre 185° et 186° sous 13 mm. et ne cristallise pas, même après refroidissement à — 15°.

II. — *Étude de la déshydratation à chaud par l'acide sulfurique dilué et par l'acide oxalique.*

J'ai étudié successivement, sur la propylhydrobenzoïne, l'action à l'ébullition de l'acide sulfurique au 1/4 et de l'acide oxalique à chaud. Ces deux réactifs m'ont donné des résultats sensiblement voisins.

I. *Action de l'acide oxalique à chaud.* — J'ai traité la propylhydrobenzoïne (40 gr.) à l'ébullition pendant 6 à 7 heures par l'acide oxalique cristallisé, fondu dans son eau de cristallisation. On isole le produit de la réaction comme il est dit plus loin pour la butylhydrobenzoïne. J'ai ainsi obtenu un produit huileux bouillant

à 185-200° sous 15 mm. dont la semicarbazone fond vers 139° et dont l'oxime fond vers 117°.

Oxime. — Une solution légèrement alcalinisée de 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 15 cc. d'alcool est additionnée de 2 gr. du produit brut de déshydratation obtenue précédemment, on maintient au bain-marie bouillant une dizaine d'heures; on ajoute, après refroidissement, 100 cc. d'eau et on épuise soigneusement à l'éther; le résidu de l'évaporation de l'éther est une huile épaisse qui, abandonnée deux jours, cristallise complètement. On obtient par recristallisation dans l'alcool bouillant des cristaux fusibles à 116°-117°.

Semicarbazone. — On dissout 6 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 5 gr. d'acétate de sodium dans 10 cc. d'eau et on y verse une solution alcoolique de 12 gr. de produit de déshydratation; on ajoute assez d'alcool pour obtenir une liqueur claire et on abandonne 24 heures; on recueille des cristaux blancs fondant vers 130°. Après dissolution à chaud de cette semicarbazone brute dans 20 fois son poids d'alcool à 80°, il cristallise par refroidissement une petite quantité de semicarbazone qui, après purification, fond à 192° et qui a été identifiée avec la semicarbazone de la diphénylpentanone soit par sa faible solubilité, soit par son point de fusion, soit par l'oxime du produit d'hydrolyse fusible à 117°.

Les alcools mères ont fourni par évaporation une quantité prépondérante de semicarbazone qui après recristallisation fond à 139°. C'est la *semicarbazone de la diphénylpropylacétaldéhyde.*

II. *Action de l'acide sulfurique dilué à chaud.* — On introduit 30 gr. de glycol pur dans un ballon contenant 80 gr. d'acide sulfurique dilué dans 240 gr. d'eau. On porte à l'ébullition de manière à ce que la masse soit bien agitée et on l'y maintient environ 6 heures; un chauffage écourté laisserait une partie du glycol non altéré. Après refroidissement on verse dans un excès d'eau et on épuise à l'éther. Le résidu de l'évaporation de l'éther est une huile jaunâtre qui, rectifiée par distillation dans le vide, passe presque entièrement entre 195°-200° sous 20 mm. et constitue une huile très visqueuse, fournissant facilement la même semicarbazone que ci-dessus, fusible à 139°.

Traitée à l'ébullition à reflux par de l'acide sulfurique au 1/4, cette semicarbazone fournit une huile incolore que l'on enlève à l'éther. L'éther séché et évaporé, laisse un résidu huileux épais que l'on rectifie par distillation dans le vide et qui passe presque entièrement entre 189° et 191° sous 15 mm. C'est une huile légè-

rement colorée, visqueuse, relativement peu soluble dans l'alcool et donnant une *oxime* fusible à 117°.

La nature de ce produit n'a pas été déterminée expérimentalement. L'oxydation argentique (1) donne bien un acide fusible vers 115°, qui est probablement l'acide diphénylpropylacétique; mais ce produit a été obtenu en quantité tellement faible qu'il m'a été impossible de l'analyser. C'est surtout par la formation de semicarbazone et d'oxime qui ont été analysées que l'on déduit la formule de ce composé : $C^{17}H^{18}O$. Or, à cette formule et dans cette série, il ne peut exister comme substance capable de donner semicarbazone et oxime que les trois produits formulés ci-dessous :

			Oxime	Semicarb.
(I)	$(C^6H^5)(C^3H^7)CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$	F. = 33°	F. 100°	F. 125°
	n-Propyldesoxybenzoïne.			
(II)	$C^3H^7\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)(C^6H^5)$	Eb. = 187-188° (15 mm.)	F. 107°	F. 191°-192°
	Diphényl$_{11}$-pentanone$_2$.			
(III)	$(C^6H^5)(C^3H^7)(C^6H^5)C\text{-}CHO$	Eb. = 189-191° (15 mm.)	F. 117°	F. 139°
	Diphényl$_1$-*n*-propylacétaldéhyde.			

De ces trois corps, les deux premiers ont été identifiés avec les mêmes substances obtenues synthétiquement; il ne reste donc, pour le troisième, que la dernière formule (III).

n-Butylhydrobenzoïne.

Syn. : Diphényl$_{1,2}$-hexanediol$_{1,2}$:

$$(C^6H^5)(C^4H^9)C(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5$$

Préparation de la n-Butylhydrobenzoïne.

Ce glycol s'obtient en faisant réagir l'iodure de butylmagnésium sur la benzoïne.

Préparation. — Dans un ballon contenant de l'iodure de butylmagnésium préparé avec 18 gr. de magnésium et 150 gr. d'iodure

(1) Delépine et Bonnet (*C. R.*, juillet 1909, t. **149**, p. 39).

de butyle, on ajoute par petites portions 53 grammes de benzoïne pulvérisée; on termine par un chauffage d'au moins 4 heures au bain-marie.

On décompose le magnésien, on élimine complètement l'éther au bain-marie et on sépare le glycol par essorage; on le fait cristalliser dans l'alcool éthylique bouillant.

Rendement en glycol pur : 46 grammes (=68 0/0 de la théorie).

Propriétés. — Après plusieurs cristallisations dans l'alcool éthylique, le diphénylbutylglycol forme des aiguilles blanches, légères, fusibles à 125° au bain sulfurique; il est très soluble dans l'alcool et le benzène bouillant, peu soluble dans l'alcool froid et l'éther de pétrole; il est assez peu soluble dans l'éther : 1 gr. pour 18.

I. — *Étude de la déshydratation par l'acide sulfurique concentré et à froid.*

1. — *Action de l'acide sulfurique concentré, à froid.* — On introduit, peu à peu et en agitant sans cesse, 45 gr. de glycol très finement pulvérisé dans 200 cc. d'acide sulfurique pur, maintenu à 0° dans la glace. On obtient une solution rouge violacée, qu'on laisse reposer une heure et qu'on verse dans un grand excès d'eau glacée. On épuise à l'éther, on sèche, on évapore l'éther et le résidu huileux est abandonné dans un cristallisoir. (Rendement 37 gr. (=88 0/0 de la théorie). Au bout de 24 heures la masse cristallise imprégnée d'huile et on l'étale sur une assiette poreuse. L'huile est absorbée et on recueille une couche de cristaux blancs fusibles à 60°. (Rendement 24 gr.).

a) *Examen de la partie cristallisée du produit de déshydratation.* — *Butyldésoxybenzoïne* $C^6H^5(C^4H^9)$-CH-CO-C^6H^5. — Les cristaux recueillis sur l'assiette et recristallisés dans l'alcool bouillant fondent à 64°, ils sont très solubles dans l'alcool, le benzène et l'éther de pétrole bouillant, solubles seulement dans 20 parties d'alcool froid.

Ce produit a été identifié avec la butyldésoxybenzoïne préparée synthétiquement et décrite plus loin; les points de fusion de ces corps et de leur mélange sont les mêmes.

Les essais de préparation d'une semicarbazone et d'une oxime n'ont pas donné de résultats : le produit a été retrouvé inaltéré.

Action du bromure de phénylmagnésium. — *Triphényl-1.1.2-hexanol-1* $C^6H^5(C^4H^7)CH$-$C(OH)(C^6H^5)^2$. — On introduit en trois ou quatre fois, 5 gr. du produit cristallisé fusible à 64° dans une

solution éthérée de bromure de phénylmagnésium préparée avec 1 gr. de magnésium et 6gr,50 de bromure de phényle. On chauffe 1 heure au bain-marie puis on décompose par l'eau le dérivé magnésien et on épuise à l'éther. Après évaporation de l'éther, la masse pâteuse résiduelle est étalée sur une assiette et donne rapidement des cristaux blancs qui, recristallisés dans l'alcool, fondent à 114°-115°.

Ces cristaux ont été identifiés avec le triphényl-1.1.2-hexanol-1, préparé synthétiquement et décrit plus loin : un mélange de ces deux corps n'accuse pas d'abaissement de point de fusion.

b) *Examen de la partie huileuse du produit de déshydratation.* — *Diphényl-1.1-hexanone-2.* — L'assiette poreuse, sur laquelle le produit brut de la déshydratation avait été séché, est brisée en petits morceaux et épuisée à l'éther; elle donne une huile jaune, qui ne cristallise pas spontanément mais qui est susceptible de fournir très facilement une semicarbazone.

Semicarbazone. — A 10 gr. de l'huile dissoute dans 25 cc. d'alcool à 95°, on ajoute une solution de 6 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 5 gr. d'acétate de sodium dans la plus petite quantité d'eau possible. La liqueur additionnée d'alcool jusqu'à limpidité et filtrée est abandonnée à la température ordinaire. Au bout de 21 heures les cristaux formés sont recueillis et recristallisés dans l'alcool; la semicarbazone obtenue fond à 158°-159°.

Cette semicarbazone a été identifiée avec la semicarbazone de la diphényl$_{11}$-hexanone$_2$ préparée synthétiquement : un mélange des deux corps n'accuse pas d'abaissement du point de fusion.

Hydrolysée par l'acide sulfurique au 1/5, elle fournit une huile incolore, qui extraite à l'éther, cristallise rapidement après évaporation du solvant. Très solubles dans l'alcool, ces cristaux sont fusibles à 38°.

Ils ont été identifiés avec la diphényl$_{11}$-hexanone$_2$ préparée ci-après.

Bien que la méthode de séparation ci-dessus ne soit pas absolument rigoureuse, elle permet cependant de conclure que par l'action de l'acide sulfurique concentré à froid, la *n*-butylhydrobenzoïne donne un produit de déshydratation constitué par :

La diphényl$_{1.2}$-hexanone$_1$ ou butyldésoxybenzoïne dans la proportion de 2/3.

La diphényl$_{1.1}$-hexanone$_2$, par transposition du groupe phényle, dans la proportion de 1/3.

2. — *n-Butyldésoxybenzoïne. Syn. Diphényl$_{1.2}$-hexanone$_1$.*

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^4H^9 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

a) Préparation. La butyldésoxybenzoïne a été préparée en vue de l'identification de l'un des produits de déshydratation de la butylhydrobenzoïne.

A cet effet, on a fait réagir le bromure de butyle sur la désoxybenzoïne sodée. Dans une solution alcoolique d'éthylate de sodium préparée avec 4gr,60 de sodium et 60 cc. d'alcool absolu, on introduit successivement 20 gr. de désoxybenzoïne et 28 gr. de bromure de butyle, et on maintient 3 heures au bain-marie. Après avoir versé dans un grand excès d'eau, on enlève à l'éther et on rectifie le résidu par distillation : la presque totalité du produit passe entre 208° et 212° sous 20 mm. et cristallise immédiatement.

Rendement : 22 gr. (= 86 0/0 de la théorie).

Après deux cristallisations dans l'alcool, cette cétone fond à 64° ; elle est peu soluble dans l'alcool froid (20 p.), très soluble dans les alcools méthylique et éthylique, dans le benzène et dans l'éther de pétrole bouillant.

b) Les essais de préparation d'une semicarbazone et d'une oxime n'ont pas donné de résultats; la cétone a été retrouvée inaltérée.

c) Action du bromure de phénylmagnésium Triphényl$_{1.1.2}$-hexanol$_1$: $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^4H^9 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}C(OH)\!<\!\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$. — L'action de la butyldésoxybenzoïne sur une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium fournit après le traitement habituel des cristaux de triphényl-$_{1.1.2}$-hexanol-$_1$, fusibles à 110°-112°, très solubles dans l'alcool bouillant. Dissous dans ce solvant, ils cristallisent en courtes aiguilles fusibles à 115°.

Substance 0gr,128 ; H^2O : 0gr,090 ; CO^2 : 0gr,4075 ; H : 0gr,010 ; C : 0gr,111 ; soit en centièmes : H : 7,81 ; C : 86,92 calculé pour $C^{24}H^{26}O$: H : 7.87 ; C : 87.27.

3. — *Diphényl$_{1.1}$-hexanone$_2$.* $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CO\text{-}C^4H^9$

La diphénylhexanone a été étudiée en vue de l'identification avec la cétone fusible à 37° obtenue dans la déshydratation de la butylhydrobenzoïne par SO^4H^2 concentré. J'ai d'abord préparé le

diphénylhexanol par l'action de l'iodure de butylmagnésium sur l'aldéhyde diphénylacétique, puis j'ai oxydé cet alcool par le mélange chromique.

a) *Diphényl*$_{1.1}$-*hexanol*$_2$: $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>CH-CH(OH)-C^4H^9$. — On fait tomber très lentement 25 gr. d'aldéhyde diphénylacétique dans de l'iodure de butylmagnésium préparé avec 4 gr. de magnésium et 34 gr. d'iodure de butyle. Après 1 heure de chauffage au bain-marie, on décompose, on épuise à l'éther et on chasse l'éther au bain-marie. Le résidu, distillé dans le vide, cristallise rapidement imprégné d'huile; après essorage sur une assiette poreuse, on recueille des cristaux fusibles à 56°-57° très solubles à chaud dans l'alcool et la benzine; assez solubles à froid. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique, ils fondent à 59° au bain sulfurique, à 60°-61° sur le mercure.

b) *Diphényl-1.1-hexanone-2* : $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}>CH-CO-C^4H^9$. — On ajoute peu à peu 5 gr. d'anhydride chromique dissous dans son poids d'eau dans une solution de 12 gr. de diphénylhexanol dans 120 cc. d'acide acétique pur : l'opération est achevée par une heure d'ébullition à reflux. La solution versée dans un grand excès d'eau est épuisée à l'éther, et le résidu de l'évaporation de l'éther rectifié par distillation dans le vide; le distillat ne cristallise pas spontanément; pour obtenir la cétone cristallisée, on doit la régénérer de sa semicarbazone.

c) *Semicarbazone de la diphénylhexanone :*

Une solution alcoolique de diphénylhexanone traitée par une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude laisse cristalliser au bout de 24 heures de longues aiguilles d'une semicarbazone qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, fond à 159°.

Hydrolysée par l'acide sulfurique au 1/5, cette semicarbazone fournit après 3/4 d'heure de chauffe, une huile incolore qui, enlevée par l'éther, cristallise lentement après élimination de ce solvant. Les cristaux recueillis après 48 heures et séchés fondent à 37°-38° sur le mercure; ils sont extrêmement solubles dans tous les dissolvants habituels.

II. — *Etude de la déshydratation à chaud par l'acide sulfurique dilué et par l'acide oxalique.*

J'ai étudié successivement l'action de ces deux acides, sur la butylhydrobenzoïne. Soit avec l'acide sulfurique au 1/4 dont

l'action est très lente et demande un très long chauffage, soit avec l'acide sulfurique au 1/3 qui semble altérer les produits de la réaction, je n'ai pu obtenir que des rendements médiocres. Je me bornerai donc à décrire l'action de l'acide oxalique cristallisé à chaud qui donne de bien meilleurs résultats. Je dois cependant dire que, par l'acide sulfurique au 1/4, j'ai obtenu bien qu'en quantité extrêmement faible un produit fournissant la même semicarbazone fusible à 153°, que celle obtenue avec le produit de la déshydratation par l'acide oxalique comme on le verra ci-dessous.

Action de l'acide oxalique à chaud. — *Diphénylbutylacétaldéhyde* $(C^6H^5)^2(C^4H^9)\equiv C\text{-}CHO$. — Dans un ballon contenant 200 gr. d'acide oxalique fondu dans son eau de cristallisation, on introduit 40 gr. de butylhydrobenzoïne pure et on remet le tout sur le feu en chauffant assez fort pour que la masse soit bien agitée; le chauffage doit être prolongé 6 à 7 heures, à ce moment le glycol est entièrement transformé en huile peu colorée surnageant la liqueur acide. Après refroidissement, la masse cristallisée est traitée par un grand excès d'eau et épuisée à l'éther, plusieurs fois Les éthers après avoir été soigneusement neutralisés sont évaporés et laissent un résidu huileux jaune. (Rendement 32 gr.)

Distillée dans le vide, cette huile passe presque totalement entre 195° et 202° sous 15 mm.; mais la plus grande partie bout entre 200° et 202°; le résidu est assez important.

La portion 200°-202° a pour densité à 0° : 1.050. A la longue cette huile laisse déposer des cristaux de *butylidésoxybenzoïne* qu'on sépare et qu'on identifie avec le produit synthétique décrit ci-dessus (F. 64°). L'huile séparée est traitée par la semicarbazone et par l'hydroxylamine; elle est constituée en majeure partie par la *diphénylbutylacétaldéhyde*.

Oxime. — On chauffe au bain-marie à reflux pendant au moins 10 heures 2 gr. d'huile (Eb. 200-202°) avec une solution alcoolique de 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 20 cc. d'alcool et légèrement alcalinisée par la soude. L'opération terminée, on verse dans 100 cc. d'eau et on épuise soigneusement à l'éther; l'éther évaporé laisse un résidu huileux où cristallisent lentement des cristaux en tables transparentes fortement imprégnés d'huile. Recristallisés dans l'alcool où ils sont peu solubles à froid, ils donnent de fins cristaux fusibles à 110°.

Semicarbazone. — On mélange une solution de 6 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 5 gr. d'acétate de sodium dans 10 cc. d'eau et une solution de 12 gr. de l'huile (Eb. 200-202°) dans l'alcool à 95°. On ajoute de l'alcool pour avoir une

solution limpide et on abandonne à la température ordinaire ; on recueille le lendemain des cristaux qui, après cristallisation dans l'alcool éthylique, sont fusibles à 153°.

Hydrolysée par l'acide sulfurique au 1/4 cette semicarbazone fournit une huile qui, enlevée à l'éther et rectifiée dans le vide, passe entre 194° et 196° sous 13 mm. C'est un liquide visqueux, assez peu soluble dans l'alcool à 95°.

Comme dans le cas de la propylhydrobenzoïne, je n'ai pas pu jusqu'à présent, déterminer d'une façon exacte, la nature de ce produit. Ici, également, la semicarbazone permet de déduire la formule brute de ce composé : $C^{18}H^{20}O$. Ainsi que je l'ai déjà exposé précédemment il n'y a que trois schémas qui répondent à un produit aldéhydique ou cétonique de formule $C^{18}H^{20}O$.

(I) $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^4H^9 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ F. = 61°

n-Butyldesoxybenzoïne.

(II) $C^4H^9\text{-}CO\text{-}CH\!<\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$ F. = 38° Oxime F. 80° Semicarb. F. 159°

Diphényl$_{11}$-hexanone$_2$.

(III) $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^4H^9 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CHO$ Eb. = 194-196° sous 13 mm. Oxime F. 110° Semicarb. F. 153°

Diphényl-*n*-butylacétaldéhyde.

On voit que seule la troisième formule peut être attribuée au composé $C^{18}H^{20}O$ puisque les deux premières appartiennent à deux corps bien identifiés d'après leur mode d'obtention synthétique.

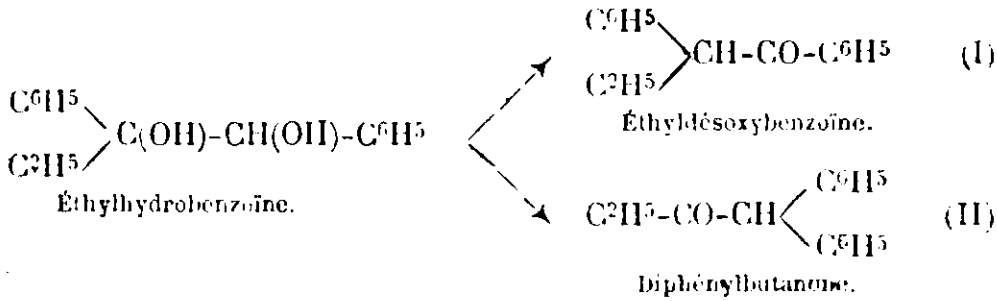
(Hôpital Boucicaut. Laboratoire de M. Tiffeneau.)

N° 48. — Transpositions hydrobenzoïniques et semipinacoliques dans la série des glycols triarylés à substitutions paraméthoxylées (anisylglycols); par MM. A. ORÉKHOFF et M. TIFFENEAU.

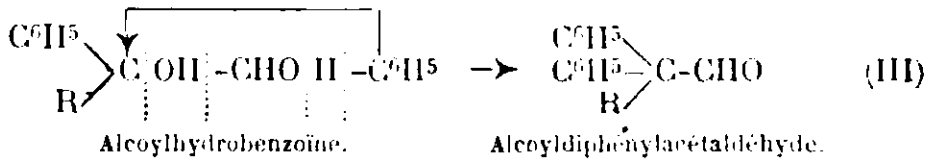
(3.5.1921.)

Dans les deux précédents mémoires, il a été établi que les alcoylhydrobenzoïnes se comportent différemment suivant que l'acide sulfurique utilisé pour leur déshydratation est employé à l'état concentré ou dilué.

Avec l'acide sulfurique concentré à froid, on obtient le plus souvent un mélange de deux cétones : une alcoyldésoxybenzoïne sans transposition (I) et une diphénylalcoylcétone avec transposition semipinacolique (II) :



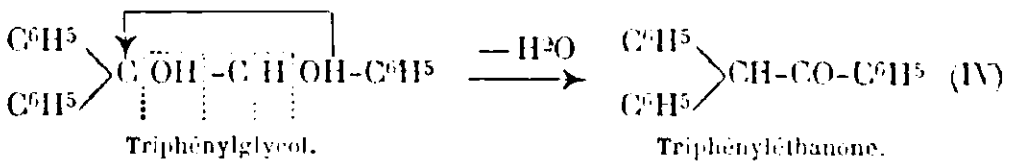
Avec l'acide sulfurique dilué à chaud, on n'obtient en général qu'un produit unique : une alcoyldiphénylacétaldéhyde formée par transposition hydrobenzoïnique typique.



Il n'en est plus de même lorsque le radical aliphatique des alcoylhydrobenzoïnes est remplacé par un radical phényle.

L'un de nous (1) a montré en effet que quel que soit le réactif déshydratant employé, acide sulfurique concentré ou dilué, le triphénylglycol se transforme en un produit unique, la triphényléthanone ou phényldésoxybenzoïne.

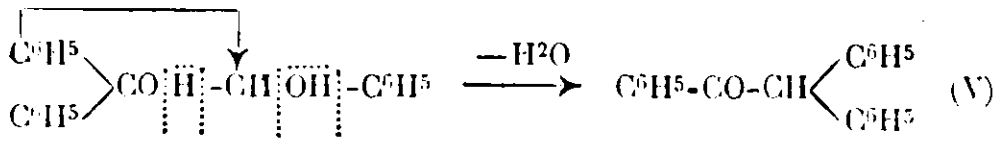
On pouvait admettre pour cette transformation deux hypothèses : soit une élimination d'eau entre l'oxhydryle tertiaire et l'hydrogène voisin de l'oxhydryle secondaire, avec migration de l'autre atome d'hydrogène, comme cela se passe dans le schéma (I) reproduit ci-dessous :



soit encore une élimination inverse entre l'oxhydryle secondaire

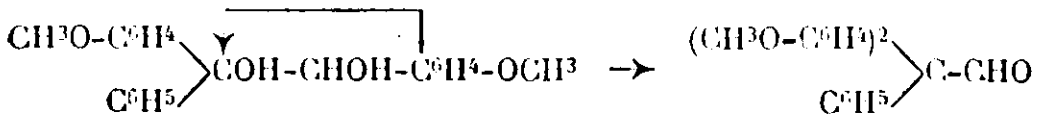
(1) Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 25, p. 186.

et l'hydrogène de l'oxhydryle tertiaire, avec migration phénylique (transposition semipinacolique) comme cela se passe dans le schéma II ci-dessus, formulé comme suit :



Pour décider entre ces deux interprétations, il était intéressant d'étudier des arylhydrobenzoïnes à noyau aromatique substitué.

Déjà l'un de nous avait antérieurement étudié la déshydratation de la phénylhydranisoïne par l'acide sulfurique dilué, mais, dans ce cas, la réaction s'était produite suivant le schéma III en donnant la dianisylphénylacétaldéhyde :



Cette réaction ne pouvait donc apporter aucun renseignement sur le choix à faire entre les schémas IV et V; mais elle nous montrait que, vis-à-vis de l'acide sulfurique dilué, les triarylglycols peuvent se comporter différemment en donnant tantôt la réaction I, tantôt la réaction III.

Il en résultait donc que, pour un même réactif, la nature des substitutions peut modifier profondément le sens de la réaction. Nous avons été conduits ainsi à examiner systématiquement la déshydratation des cinq triarylglycols qu'on obtient en remplaçant successivement dans le triphénylglycol chacun des groupes phénylés par un groupe anisyle.

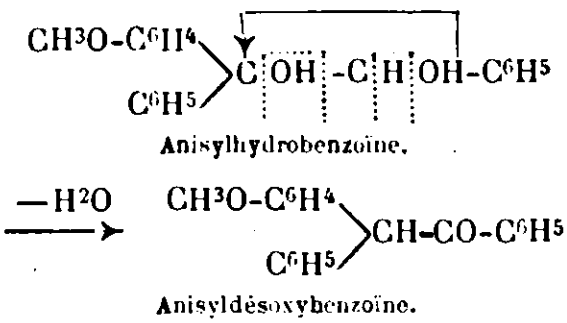
Les résultats obtenus sont de même nature que ceux rappelés ci-dessus et ils peuvent être ramenés à deux types se produisant régulièrement, suivant que le radical aromatique placé au voisinage de la fonction alcool secondaire est un phényle ou un anisyle. Nous envisagerons successivement ces deux cas.

1° *Cas dans lesquels le groupe aromatique voisin de la fonction alcool secondaire est un C^6H^5 : formation de cétones sans transposition.*

Les deux seuls triarylglycols anisylés qui rentrent dans ce groupe se sont comportés comme le triphénylglycol c'est-à-dire en

se transformant, sans transposition, en cétones correspondantes :

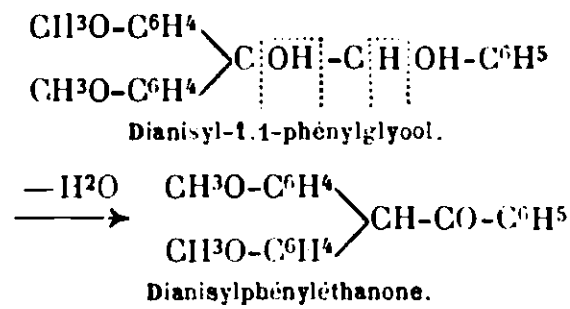
(VI)



Anisylhydrobenzoïne.

Anisyldésoxybenzoïne.

(VII)



Dianisyl-1.1-phénylglycol.

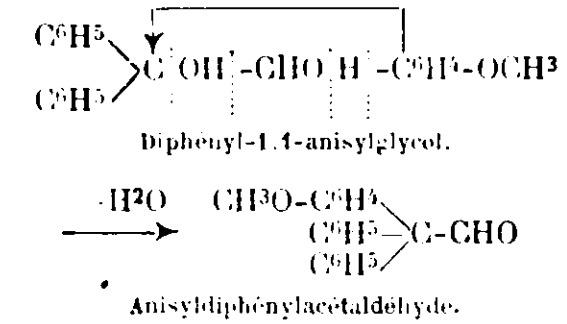
Dianisylphénylléthanone.

Ce dernier exemple nous fournit la démonstration que nous cherchions plus haut; nous constatons en effet que la transformation du dianisylphénylglycol en dianisylphénylléthanone s'est effectuée d'après le schéma IV. On voit clairement qu'avec le schéma V on aurait obtenu la transformation du dianisylphénylglycol en phényldésoxyanisoïne $CH^3O-C^6H^4-CO-CH(C^6H^5)C^6H^4OCH^3$ et non point, comme on l'observe en réalité, en dianisylphénylléthanone.

2° *Cas dans lesquels le groupe aromatique voisin de la fonction alcool secondaire est un radical anisyle : transposition hydrobenzoïnique type.*

A côté de la phénylhydranisoïne (IX) déjà examinée par l'un de nous (1), nous avons étudié deux nouveaux glycols : le diphényl-1.1-anisylglycol (VIII) et le trianisylglycol (X).

(VIII)

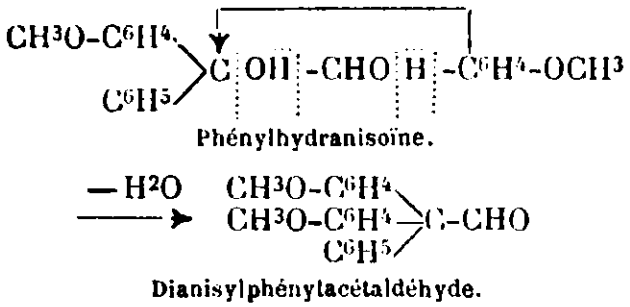


Diphényl-1.1-anisylglycol.

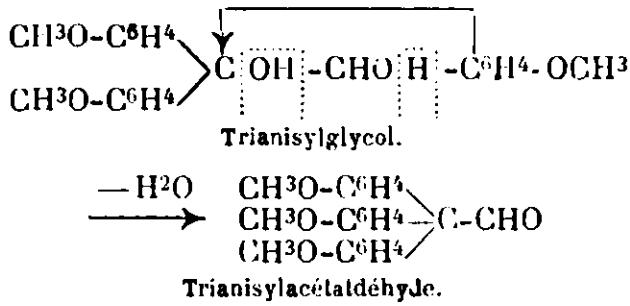
Anisyldiphénylacétaldéhyde.

(1) Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 15, p. 115.

(IX)



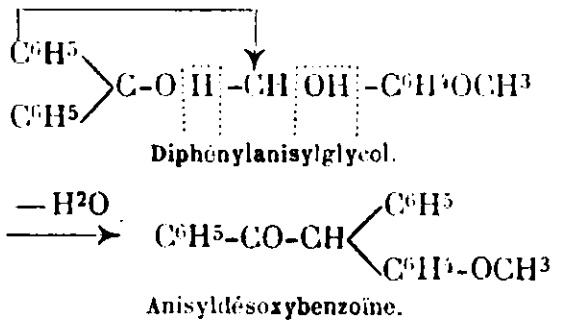
(X)



Dans les trois cas il y a eu migration du groupe anisyle et formation d'aldéhydes trisubstituées par transposition hydrobenzoïnique.

Cette réaction est tout à fait normale puisqu'elle rentre dans le cas des alcoylhydrobenzoïnes qui, sous l'influence des acides dilués, se transforment en alcoyldiphénylacétaldéhydes. Elle nous montre que la substitution méthoxylé sur le groupe aromatique voisin du CHOH secondaire augmente l'instabilité de l'hydrogène de l'oxhydryle correspondant, si bien que l'élimination d'eau a lieu suivant le schéma III et non suivant les schémas I et II.

Nous ferons remarquer d'ailleurs que, dans l'exemple VIII, la réaction déshydratante par SO^2H^4 dilué a donné, à côté de l'anisyldiphénylacétaldéhyde (1) un autre produit de transposition, l'anisyldésoxybenzoïne formée d'après le schéma (I) :



(XI)

En résumé, sous l'action d'un même agent déshydratant, les

(1) Dans notre laboratoire, Mlle J. Lévy a obtenu un résultat analogue avec le diméthylphénylglycol que l'anhydride phosphorique transforme en diméthylphénylacétaldéhyde et en phénylbutanone. M. Billard a, de même, (voir mémoire précédent), isolé à côté des aldéhydes trisubstituées, une petite quantité de produit cétonique.

triarylglycols peuvent se transformer diversement, avec ou sans transposition moléculaire.

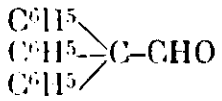
Lorsque la fonction alcool secondaire est à côté d'un radical phényle, il n'y a pas transposition (formation de cétone); lorsque ce radical est un anisyle, il y a transposition avec formation, tantôt d'un produit unique qui est une aldéhyde trisubstituée (migration de l'anisyle : transposition hydrobenzoïnique), tantôt de la même aldéhyde accompagnée d'une cétone (migration du phényle : transposition semipinacolique). Ces réactions transpositrices, simples et mixtes, dépendent de la position des oxhydryles éliminés, et la stabilité de ces oxhydryles parait elle-même conditionnée par la nature des radicaux substituants.

Pour expliquer la double transposition simultanée (hydrobenzoïnique et semipinacolique) du diphénylanisylglycol (schémas VIII et XI), il nous parait nécessaire de tenir compte d'une observation très importante faite par Mlle J. Lévy concernant la formation, au cours de ces réactions, d'oxydes diéthyléniques qui se transposent suivant le mode semipinacolique et non point suivant le mode hydrobenzoïnique.

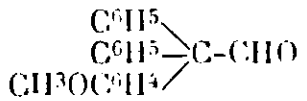
Il y aurait donc deux mécanismes réactionnels différents, capables de se produire parfois simultanément, l'un serait normal (transposition hydrobenzoïnique), l'autre comporterait la formation intermédiaire d'oxydes diéthyléniques (transposition semipinacolique).

Nous laissons à Mlle J. Lévy le soin de développer elle-même cette conception et de la justifier dans ses prochains mémoires.

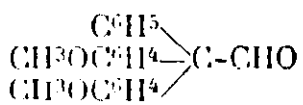
Nous nous bornerons, pour terminer, à signaler les propriétés de la nouvelle série de corps que nous avons obtenus, les triarylacétaldéhydes, dont il nous manque, il est vrai, le premier terme la triphénylacétaldéhyde (1) mais dont nous possédons les homologues méthoxylés.



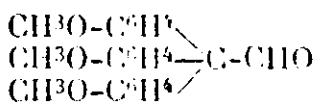
Triphénylacétaldéhyde (inconnue).



Anisyldiphénylacétaldéhyde P. F. 75-76°.



Dianisylphénylacétaldéhyde P. F. 71-72°.



Trianisylacétaldéhyde P. F. 125-126°.

(1) Schmidlin (*D. ch. G.*, 1920, t. **43**, p. 1143) a obtenu par l'action de $(C^6H^5)^3C$-MgCl sur le formiate d'éthyle, un corps qu'il envisage comme l'aldé-

Ces aldéhydes sont des corps bien cristallisés, assez facilement solubles dans les dissolvants usuels, possédant des points de fusion assez bas et réagissant facilement avec l'hydroxylamine et la semicarbazide en donnant des oximes et des semicarbazones bien cristallisées.

Une propriété typique de ces aldéhydes, qui est commune à tous les dérivés triarylméthyliques, est la grande fragilité de la liaison entre le radical $(Ar)^3C$ — et le reste de la molécule. En effet, un chauffage peu prolongé avec de la potasse alcoolique suffit pour les dédoubler quantitativement en triarylméthane correspondant et en acide formique. L'oxydation par l'oxyde d'argent les transforme en acides correspondants, mais les rendements sont faibles, car la majeure partie du produit subit le dédoublement dont nous venons de parler. Nous nous proposons d'approfondir dans la suite, les propriétés de ces aldéhydes. Elles pourront servir notamment, de matière première pour la synthèse d'alcools pinacoliques $(R)^3$-C-CHOH-R', dont l'étude de la déshydratation a déjà été commencée par Mlle J. Lévy (1).

Quant aux cétones $(Ar)^2CH$-CO-Ar, qui sont des dérivés méthoxylés de la triphényléthanone $(C^6H^5)^2CH$-CO.C^6H^5, ce sont également des corps cristallisés à point de fusion assez bas et qui forment assez facilement des oximes, mais qui ne forment pas (tout au moins dans les conditions habituelles) de semicarbazones. Les alcalis les dédoublent assez facilement en diarylméthane et en acide aromatique correspondant :

$$(Ar)^2CH\text{-}\vdots\text{-}CO\text{-}Ar \longrightarrow (Ar)^2CH^2 + Ar\text{-}COOH$$

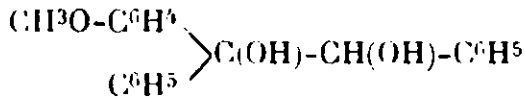
hyde triphénylacétique. Or, à notre avis, les propriétés de ce corps : point de fusion très élevé (218°), absence de réactions avec les réactifs aldéhydiques, nous font supposer qu'il ne s'agit pas de la triphénylacétaldéhyde. En effet la détermination du poids moléculaire par la cryoscopie a donné à Schmidlin des valeurs à peu près doubles de la formule $C^{20}H^{16}O$. (445 et 467 au lieu de 272). L'auteur cherche à expliquer cette anomalie en admettant que sa prétendue aldéhyde donne avec le benzène une solution colloïdale; or, même dans ce cas, on ne voit pas très bien pourquoi cette solution donnerait un abaissement mesurable et correspondant presque exactement à la formule double. On sait en effet que les solutions colloïdales ne donnent que des abaissements cryoscopiques extrêmement faibles. Sans vouloir proposer une hypothèse sur la constitution du produit de Schmidlin, nous croyons pouvoir affirmer que l'aldéhyde triphénylacétique n'est pas encore connue.

(1) Mlle J. Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, [4], t. **17**, p. 730; C. R. *Ac. Sc.*, t. **172**, p. 383.

Partie expérimentale.

I

p-Anisyl-1-diphényl-1.2-éthane-diol-1.-2.



Dans une solution éthérée de bromure de *p*-anisylmagnésium, préparée avec 75 gr. de *p*-bromo-anisol et 9,6 gr. de magnésium, on introduit peu à peu 21 gr. de benzoïne finement pulvérisée (4 mol. d'organomagnésien pour 1 mol. de benzoïne). La benzoïne se dissout rapidement avec un fort dégagement de chaleur. On chauffe 3 heures au bain-marie et on décompose par la glace et l'ac. sulfurique dilué. Le glycol se dépose sous forme d'une poudre cristalline, qu'on essore et lave à l'éther. Le glycol est très peu soluble dans l'alcool et le benzène, un peu plus soluble dans le toluène et l'acide acétique chauds, presque insoluble dans l'éther. P. F. 197-198°. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration jaune-brunâtre. Rendement : 23 gr. (= 72 0/0 de la théorie).

Analyse. — Subst., 0gr,1744 ; CO^2, 0gr,5026 ; H^2O, 0gr,0961. — Trouvé : C 0/0, 78.60 ; H, 6.16. — Calculé pour $C^{21}H^{20}O^3$: C 0/0, 78.75 ; H, 6.25.

Déshydratation par l'acide dilué : Anisyldésoxybenzoïne. — Nous avons effectué la déshydratation par chauffage avec de l'acide soit au 1/5, soit à 50 0/0. Le produit obtenu était le même dans les deux cas, mais l'acide à 50 0/0 présente l'avantage de déshydrater le glycol beaucoup plus rapidement.

On chauffe 20 gr. de glycol avec 200 cc. de SO^4H^2 à 50 0/0 pendant 3 heures à légère ébullition. Le glycol commence rapidement à se ramollir et se transforme finalement en une huile épaisse. On laisse refroidir, on extrait à l'éther, on lave à la soude diluée, puis à l'eau, on sèche sur SO^4Na^2 sec et on évapore l'éther. Il reste un résidu cristallin qu'on fait cristalliser dans l'alcool tiède. *L'anisyldésoxybenzoïne* se dépose en petits cristaux incolores très solubles dans les dissolvants usuels, P. F. 88-89°.

Analyse. — Subst., 0gr,1811 ; CO^2, 0gr,5548 ; H^2O, 0gr,0979. — Trouvé : C 0/0, 83.55 ; H, 6.05. — Calculé pour $C^{21}H^{18}O^2$: C 0/0, 83.44 ; H, 5.96.

L'*oxime*, préparée comme d'habitude, cristallise dans l'alcool en petits cristaux incolores. P. F. 139-140°.

Analyse. — Subst. 0gr,2791, azote 11cc,2 à 15° et 752 mm. — Trouvé : N 0/0, 4.71. — Calculé pour $C^{21}H^{19}NO^2$: N 0/0, 4.41.

Nous n'avons pas réussi à obtenir une semicarbazone de cette cétone.

Dédoublement de la cétone par la potasse alcoolique. — On chauffe à reflux 6 gr. de cétone avec une solution de 6 gr. de KOH dans 30 cc. d'alcool, pendant 12 heures, on verse dans 200 cc. d'eau et on reprend par l'éther.

a) *Produits de dédoublement acides.* — La solution alcaline, épuisée à l'éther, est acidulée par SO^4H^2 dil. et l'acide mis en liberté est repris par l'éther. Il reste après évaporation du dissolvant, sous forme de paillettes incolores P. F. 120-121°. Rendement — 2 gr. (= 82 0/0 de la quantité théorique). Un mélange avec de l'acide benzoïque pur fond également à 120-121°.

b) *Produits de dédoublement neutres.* — La solution éthérée est séchée sur SO^4Na^2 et distillée. Elle donne un résidu huileux. L'anisyl-phénylméthane (1) étant un corps huileux, nous avons soumis notre produit directement à l'oxydation par CrO^3 en solution acétique. En versant la solution obtenue dans l'eau, on obtient un précipité cristallin qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique ou dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi de petits cristaux incolores P. F. 62-63°, identiques à l'anisyl-phénylcétone (2). Un mélange du produit de dédoublement avec l'anisyl-phénylcétone préparée par synthèse, fond à la même température (62-63°).

II

1.1-Di-p-anisyl-2-phényl-éthane-diol $(CH^3O.C^6H^4)^2COH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$. — Dans une solution de *p*-anisylmagnésium, préparée avec 9gr,6 de magnésium et 74gr,8 de *p*-bromo-anisol, on laisse couler goutte à goutte une solution éthérée de 16gr,6 de phénylglycolate de méthyle (4 mol. d'organo-magnésien pour 1 mol. d'éther). La réaction est très vive, le mélange se divise vers la fin en deux couches. On chauffe 2 heures au bain-marie et on décompose par la glace et un acide dilué. Le glycol formé se dépose sous forme d'une poudre cristalline qu'on essore et lave à l'éther. Rendement

(1) Rennie, *Journ. Chem. Soc.*, t. 41, p. 227.
(2) Gattermann, *D. Ch. G.*, t. 23, p. 1206.

— 24 gr. (= 70 0/0 de la théorie). Le glycol est très soluble dans le xylène et l'acide acétique chauds, moins soluble dans le toluène, le benzène et l'alcool, presque insoluble dans l'éther. Pour le purifier on le fait cristalliser dans le toluène chaud, il forme des aiguilles soyeuses. P. F. 197°-198°. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration rouge-violacée.

Analyse. — Subst., 0gr,1850; CO^2, 0gr,5116; H^2O, 0gr,1104. — Trouvé : C 0/0, 75.42; H, 6.04. Calculé pour $C^{22}H^{22}O^3$: C 0/0, 75.43; H, 6.28.

Déshydratation du glycol par l'acide sulfurique. — 1.1-Di-p-anisyl-2-phényléthanone $(CH^3O.C^6H^4)^2CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$. — On chauffe 10 gr. de glycol avec 150 cc. d'acide sulfurique au 1/5 à légère ébullition. Au bout de 20 minutes le glycol commence à se ramollir et se transforme peu à peu en une huile épaisse. Après 1 heure 1/2 d'ébullition, on dilue avec l'eau, on épuise à l'éther, on sèche sur SO^4Na^2 sec et on distille au bain-marie. Il reste 9 gr. d'une huile épaisse. Quand on triture celle-ci avec un peu d'alcool méthylique froid, elle cristallise rapidement. On sèche le produit sur une plaque poreuse et on fait cristalliser dans l'alcool méthylique tiède. La cétone se dépose en petites aiguilles brillantes P. F. 57°-58°. Rendement 8gr,5 (= 89 0/0 de la théorie). Très soluble dans les dissolvants usuels; un peu moins dans l'alcool méthylique froid et dans l'éther de pétrole. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration rouge-violacée.

Analyse. — Subst., 0gr,2274; CO^2, 0gr,6626; H^2O, 0gr,1229. — Trouvé : C 0/0, 79.47; H, 6.04. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^2$: C 0/0, 79.51; H, 6.02.

L'*oxime*, préparée par l'action d'une solution alcoolique d'hydroxylamine, cristallise dans l'alcool en aiguilles. P. F. 164°-165°.

Analyse. — Subst., 0gr,2770; azote 9cc,2 à 19° et 766 mm. — Subst. 0gr,2261; azote 8cc,1 à 22° et 768 mm. — Trouvé : N 0/0, 3.91 et 4.19. — Calculé pour $C^{22}H^{21}NO^3$: N 0/0, 4.03.

Nous n'avons pas réussi à obtenir une semicarbazone : après un contact prolongé avec une solution alcoolique de semicarbazide, la cétone a été retrouvée intacte.

Dédoublement de la cétone par la potasse alcoolique. — On chauffe à reflux 5 gr. de cétone avec une solution de 5 gr. KOH dans 25 cc. d'alcool pendant 5 heures, on verse dans 200 cc. d'eau et on reprend par l'éther.

a) *Produits de dédoublement acides.* — La solution alcaline, épuisée à l'éther, est acidulée par SO^4H^2. L'acide mis en liberté

est repris par l'éther et reste après évaporation du dissolvant en paillettes incolores. P. F. 120°-121°.

Un mélange avec de l'acide benzoïque pur, fond à 120°-121°. Rendement — 1gr,3 (= 72 0/0 de la théorie).

b) *Produits de dédoublement neutres.* — La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 sec et évaporée. Il reste une huile qui cristallise rapidement. Les cristaux sont séchés sur une plaque poreuse et recristallisés dans l'alcool méthylique tiède. On obtient des paillettes incolores P. F. 47°-48°. Ce point de fusion coïncide avec celui qui est indiqué pour le p-p-dianisylméthane (1). Rendement — 3gr,1 (= 91 0/0 de la théorie).

Pour confirmer la constitution du produit, nous l'avons soumis à l'oxydation chromique. 1gr,4 du produit de dédoublement est dissous dans 15 cc. d'acide acétique et additionné de 23 cc. d'une solution à 10 0/0 de CrO^3 dans l'acide acétique. On chauffe quelques minutes à l'ébullition, jusqu'à virage au vert, puis on verse dans 250 cc. d'eau. Il se forme un précipité blanc, cristallin, qu'on reprend par l'éther. La solution éthérée abandonne, après distillation de l'éther, un résidu cristallin. Ce produit cristallise dans l'alcool chaud en belles paillettes nacrées. P. F. 143°-144°. Les auteurs qui ont préparé la *p-p*-diméthoxybenzophénone (2), donnent également comme P. F. 143°-144°. Pour nous assurer que nous avions réellement obtenu cette cétone, nous en avons préparé un échantillon, en oxydant par l'acide chromique le diméthoxybenzhydrol, obtenu en faisant réagir $CH^3O.C^6H^4.MgBr$ sur l'aldéhyde anisique. La cétone ainsi obtenue s'est montrée identique au produit de dédoublement : un mélange des deux produits fondait à 143°-144°.

III

1.p-Anisyl-2.2-diphényléthanediol (1.2) :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH(OH)\text{-}C(OH)(C^6H^5)^2$$

Dans une solution éthérée de C^6H^5MgBr, préparée avec 157 gr. de bromobenzène et 24 gr. de magnésium, on laisse couler goutte à goutte une solution éthérée de 52gr,5 de *p*-anisylglycolate

(1) Beck, *Lieb. Ann.*, t. **194**, p. 323.

(2) Bösler, *D. Ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 328. — Gattermann, *D. Ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2870. — Fritzsch et Feldmann, *Lieb. Ann.*, 1899, t. **306**, p. 86. — Schnackenberger et Scholl, *D. Ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 654.

d'éthyle (1). La réaction est très vive et accompagnée de la formation d'un précipité jaune.

Après avoir chauffé 2 h. au bain-marie, on décompose par la glace et un acide dilué. Le glycol se dépose sous forme d'une poudre blanche qu'on essore et lave à l'éther. Le rendement est de 73gr,5 (= 92 0/0 de la théorie). Le glycol est très peu soluble dans l'alcool et le benzène, un peu plus dans le toluène et l'acide acétique chauds. P. F. 192-194°. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration jaune-verdâtre.

Analyse. — Subst., 0gr,1752; CO^2, 0gr,5061; H^2O, 0gr,0942. — Trouvé : C 0/0, 78.74; H, 6.15. — Calculé pour $C^{21}H^{20}O^2$: C 0/0, 78.75; H, 6.25.

Déshydratation du glycol par l'acide sulfurique dilué. — Comme dans le cas précédent, nous avons effectué la déshydratation, soit par l'acide à 50 0/0, soit par un acide à 20 0/0. Avec l'acide plus concentré, la réaction est beaucoup plus rapide, mais les produits obtenus sont exactement les mêmes dans les deux cas. On chauffe 15 gr. de glycol avec 150 ccm. d'H^2SO^4 à 50 0/0 à légère ébullition. Le produit se ramollit rapidement et se transforme au bout de 2 heures en une huile épaisse. On dilue, on extrait à l'éther, on sèche sur SO^4Na^2 sec et on distille l'éther.

Comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction, le produit est constitué par un mélange d'anisyldiphényléthanone $(CH^3O.C^6H^4)(C^6H^5)CH-CO-C^6H^5$ et d'aldéhyde anisyldiphénylacétique $\begin{matrix}(CH^3O.C^6H^4)\\(C^6H^5)^2\end{matrix}\!\!>\!C.CHO$.

Voici comment nous avons opéré pour mettre en évidence ces deux produits.

Pour isoler la cétone, on dissout le produit brut huileux dans 50 ccm. d'alcool méthylique chaud et on laisse refroidir lentement; la cétone cristallise peu à peu en petits cristaux durs, qu'on essore après 12 h. de repos. Le produit fond à 82-83°; après une nouvelle cristallisation dans l'alcool méthylique le point de fusion monte à 88-89°. Le produit est identique avec l'anisyl-diphényléthanone décrite plus haut : un mélange des deux produits fond à 88-89°. L'*oxime* fond à 139-140°.

L'aldéhyde anisyl-diphénylacétique reste dans les eaux-mères alcooliques et peut être isolée à l'état de semicarbazone. Voici comment nous avons opéré :

On distille l'alcool méthylique au B.-M. On additionne le résidu

(1) Pour la préparation de cet éther, voir E. Knorr, *D. Ch. G.*, 1904, t. 37, p. 3172.

huileux d'une solution hydro-alcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en excès, et on chauffe 15 heures au bain-marie à reflux. On verse la solution obtenue dans 5 fois son volume d'eau, on filtre les flocons cristallins déposés, on sèche et on fait cristalliser dans l'alcool méthylique chaud. On obtient ainsi la *semicarbazone* sous forme de très petits cristaux blancs P. F. 198-199°.

Analyse. — Subst., 0gr,1377; Azote 13.9 ccm. à 15° et 767 mm. — Calculé pour $C^{22}H^{21}N^3O^2$: N 0/0, 11.70. — Trouvé : N 0/0, 12,06.

Pour régénérer l'aldéhyde, on chauffe 5 gr. de semicarbazone avec 125 ccm. de SO^4H^2 à 50 0/0, 2 heures à légère ébullition. Le produit se ramollit et se transforme finalement en une huile incolore. On reprend par l'éther, on distille au bain-marie et on dissout le résidu dans très peu d'alcool méthylique chaud. Par refroidissement, l'aldéhyde cristallise en petites aiguilles incolores qui fondent, après une deuxième cristallisation à 75-76° et qui sont très solubles dans tous les dissolvants usuels.

Analyse. — Subst., 0gr,1745; CO^2, 0gr,5348; H^2O, 0gr,0952. — Trouvé : C 0/0, 83,58; H, 6.10. — Calculé pour $C^{21}H^{16}O^2$, C 0/0, 83.44; H, 5.96.

L'oxime, fond à 180-181°.

Analyse. — Subst., 0gr,3145; Azote 12,3 ccm. à 18° et 761 mm. — Calculé pour $C^{21}H^{19}NO^2$: N 0/0, 4.41. — Trouvé : N 0/0, 4.59.

Dédoublement de l'aldéhyde anisyl-diphényl-acétique par la potasse alcoolique. — On chauffe 5 gr. d'aldéhyde avec une solution de 5 gr. de KOH dans 25 ccm. d'alcool, 12 heures au bain-marie à reflux; on verse dans 200 ccm. d'eau et on épuise à l'éther.

La solution éthérée donne par évaporation un résidu huileux, qu'on dissout dans un peu d'alcool méthylique tiède. Par refroidissement, il se dépose des cristaux incolores fusibles à 64-65°. Ce produit est identique à l'anisyl-diphénylméthane, préparé par réduction de l'anisyl-diphénylcarbinol (1); un mélange des deux produits fond également à 64-65°. Le rendement est presque quantitatif.

Dans la solution alcaline, nous avons pu constater la présence d'acide formique, à l'aide des réactions qualitatives usuelles.

(1) V. Baeyer et Villiger, *B. Ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2790; H. Kauffmann, *B. Ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 771.

IV

Tri-p-anisylglycol $(CH^3O.C^6H^4)^3C(OH).CH(OH)C^6H^4.OCH^3$. — On introduit peu à peu 27 gr. de *p*-anisoïne dans une solution de bromure de *p*-anisylmagnésium, préparée avec 94 gr. de *p*-bromoanisol et 12 gr. de magnésium (5 mol. d'organomagnésien pour 1 mol. de *p*-anisoïne). La réaction n'est pas très vive. On chauffe 3 heures au bain-marie et on décompose par la glace et SO^4H^2(1 : 10). Le glycol formé se dépose en forme d'une poudre incolore. On essore, on lave à l'éther et on fait cristalliser dans l'alcool chaud. Fines aiguilles incolores. P. F. 176-177°. Facitement soluble dans le benzène et l'acide acétique chauds, peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther. SO^4H^2 concentré le dissout avec une coloration rouge-violacée très intense.

Rendement — 25 gr. (= 65 0/0 de la théorie).

Analyse. — Subst., 0gr,1783; CO^2, 0gr,4760; H^2O, 0gr,1035. — Trouvé : C 0/0, 72.81; H 0/0, 6.49. — Calculé pour $C^{23}H^{22}O^5$: C 0/0, 72.63; H, 6.31.

Déshydratation du glycol par l'acide sulfurique au 1/5. Aldéhyde p-trianisylacétique $(CH^3O.C^6H^4)^3C-CHO$. On chauffe 10 gr. de glycol avec 100 ccm. de SO^4H^2 au 1/5 à l'ébullition à reflux pendant 1 heure. Le glycol commence rapidement à se ramollir, et se transforme en une masse résineuse. On ajoute de l'eau, on épuise à l'éther, on lave la solution éthérée à la soude diluée, puis à l'eau, on sèche sur SO^4Na^2 sec et on distille au bain-marie. Le résidu huileux est dissout dans 70 ccm. d'alcool chaud; par refroidissement l'aldéhyde cristallise en aiguilles incolores. P. F. 120-123°. Rendement — 7 gr. (= 75 0/0 de la théorie). Par une deuxième cristallisation dans l'alcool méthylique, on obtient l'aldéhyde à l'état de pureté. P. F. 125-126°. Très soluble dans l'éther et le benzène, assez difficilement dans l'alcool méthylique froid. L'acide sulfurique concentré dissout l'aldéhyde avec une coloration rouge-violacée très intense. La liqueur de Fehling n'a pas d'action, même à chaud. Le nitrate d'argent ammoniacal est réduit à l'ébullition.

Analyse. — Subst., 0gr,1358; CO^2, 0gr,3798; H^2O, 0gr,0768. — Trouvé : C 0/0, 76,27; H, 6.23. — Calculé pour $C^{23}H^{20}O^4$: C 0/0, 76.24; H, 6.08.

L'oxime, préparée comme d'habitude, cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles soyeuses. P. F. 166-167°.

Analyse. — Subst., 0gr,2109; Azote 6,6 ccm. à 20° et 767 mm. — Trouvé : N 0/0, 3.68 — Calculé pour $C^{23}H^{23}NO^4$: N 0/0, 3.71.

La semicarbazone, qui se forme lentement, cristallise dans l'alcool en beaux cristaux prismatiques. P. F. 175-176°.

Analyse. — Subst., 0gr,2145; Azote 18,5 ccm. à 18° et 765 mm. — Trouvé : N 0/0, 10.18. — Calculé pour $C^{24}H^{25}N^3O^4$: N 0/0, 10.02.

Dédoublement de l'aldéhyde par la potasse alcoolique. — On chauffe pendant 10 heures au bain-marie, 3gr,6 d'aldéhyde avec une solution de 7 gr. de KOH dans 70 ccm. d'alcool, on verse dans 250 ccm. d'eau et on épuise à l'éther. La solution éthérée, lavée à l'eau et séchée sur SO^4Na^2 sec, donne par évaporation une huile jaune, qui cristallise immédiatement. Le produit cristallise très bien dans l'alcool méthylique en aiguilles enchevêtrées, incolores. P. F. 45-46°. Un mélange avec le trianisylméthane, préparé d'après la méthode de Baeyer et Villiger (1), fond à la même température. La solution alcaline aqueuse contient de l'acide formique, dont la présence a été constatée par les réactions qualitatives.

Le rendement en trianisylméthane est presque quantitatif.

(Hôpital Boucicaut.)

N° 49. — Sur les catalyseurs dans la réaction entre l'oxyde de carbone, le gaz acide chlorhydrique et les hydrocarbures aromatiques; par MM. A. KORCZYNSKI et W. MROZINSKI.

(4.4.1921)

Gattermann a démontré (2) que le mélange d'oxyde de carbone et HCl réagit avec les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium et du chlorure cuivreux comme le chlorure d'acide formique et fournit l'aldéhyde correspondant. Le chlorure cuivreux est un catalyseur qui permet de réaliser cette réaction sous pression ordinaire. Si le chlorure cuivreux manque, la réaction ne peut être effectuée que sous pression élevée (3).

Pendant les expériences faites par l'un de nous sur la nature des catalyseurs (4) l'idée est venue de remplacer dans la réaction mentionnée le chlorure cuivreux par des chlorures d'autres métaux. Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus jusqu'à présent dans nos expériences, nous réservant la possibilité de les approfondir.

(1) Baeyer et Villiger, *B. Ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 1189.
(2) *Ann. Chem.*, 1906, t. **347**, p. 347.
(3) Brevet allem., n° 281212.
(4) Korczynski, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **29**, p. 283.

Partie expérimentale.

Nous avons remplacé le chlorure cuivreux par les chlorures cobalteux, nickeleux, ferrique et l'hexachlorure de tungstène. L'hydrocarbure que nous avons employé était le toluène. Le catalyseur qui s'est montré le meilleur parmi les chlorures énumérés a été aussi expérimenté dans la réaction avec le mésitylène.

Chlorure nickeleux. — Dans le mélange de 30 gr. toluène, 45 gr. $AlCl^3$ et $2^{gr},6$ $NiCl^2$ préparé d'après Sörensen (1) on a fait passer à la T de 30° pendant 6 h. un courant de CO et HCl. On a agité fortement le liquide pendant la réaction. La quantité d'oxyde de carbone pris pour la réaction était 30 l., la proportion entre CO et HCl était la même que dans la synthèse d'après Gattermann. Après 6 h. le produit brut de la réaction formait une masse d'un brun-foncé ayant l'apparence d'un sirop épais. On l'a versé dans de l'eau, on a distillé l'aldéhyde *p*-toluique avec de la vapeur d'eau et on l'a combinée avec le bisulfite de soude. Après avoir scindé cette combinaison à la manière ordinaire on a obtenu l'aldéhyde, qui distille à 204°. Le R^t est de 54 0/0 de celui qu'on obtient avec le chlorure cuivreux. On s'est convaincu de l'identité du produit en l'oxydant par le permanganate de potasse en présence d'acide sulfurique, ce qui a fourni l'acide *p*-toluique, et en préparant une phénylhydrazone, qui fond à 112°.

Analyse. — $0^{gr},5092$ d'aldéhyde ont fixé la phénylhydrazine en quantité correspondante à $45^{cc},3$ de 1 *n*/10 (2) = $0^{gr},4608$ phénylhydrazine. — Calculé : 43,93 0/0 phénylhydrazine. — Trouvé : 44,13 0/0.

Thiosemicarbazone. — On a dissout $1^{gr},5$ d'aldéhyde dans 10 cc. alcool et on a additionné de $1^{gr},6$ thiosemicarbazide en solution aqueuse concentré. Après 24 h. on a évaporé sur B.-M. et on a cristallisé le résidu dans l'alcool étendu. Au commencement se sépare une petite quantité de cristaux ressemblant à ceux du phosphate ammoniaco-magnésien. Ce corps (modification α) fond à 199°. Dans les eaux-mères reste la plus grande partie de la thiosemicarbazone (modification β), qui se sépare sous la forme

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1894, t. 5, p. 364.
(2) V. Meyer, *Journ. prakt. Chem.*, 1887, (2), t. 36, p. 115.

d'aiguilles fondant à 165°. Elle se dissolvent facilement dans l'alcool et dans l'acétone :

Analyse. — 0gr,2338 de la mod. α ont donné 0gr,2847 $BaSO^4$. — 0gr,1146 de la mod. β ont donné 0gr,1480 $BaSO^4$. — Calculé pour $C^9H^{11}N^3S$ 16,59 0/0 S. — Trouvé (α) : 16,72 0/0; (β) : 16,86 0/0.

Chlorure cobalteux. — Nous avons effectué la réaction de la même manière que dans le cas précédent. Les quantités des corps agissants étaient les mêmes, mais à la place du $NiCl^2$ on a pris le chlorure cobalteux desséché. Le produit brut de la réaction a été une masse d'un brun-foncé moins épaisse que dans le cas précédent. On n'obtient que la moitié du R^1 en aldéhyde qu'on peut réaliser avec le chlorure cuivreux.

Chlorure ferrique. — Nous avons pris 7 gr. de chlorure ferrique sublimé et les mêmes quantités d'$AlCl^3$ et de toluène. Le produit brut de la réaction était noir et se divisait en deux couches. R^1 en aldéhyde a été de 14 0/0, calculé de la manière susmentionnée.

Hexachlorure de tungstène. — La quantité de ce catalyseur était 8 gr. celle des autres corps agissants et la durée de la réaction les mêmes. Le produit brut était noir. R^1 en aldéhyde 5 0/0.

Pour ne pas se restreindre à un seul hydrocarbure on a effectué la même réaction avec du mésitylène. On a pris 30 gr. d'hydrocarbure, 50 gr. $AlCl^3$ et 2gr,6 $NiCl^2$. On a fait agir pendant 8 h., à la T de 50°, le mélange de CO et HCl; la quantité de CO était 45 L. Le produit brut, qui avait une couleur brun chocolat, a été traité ensuite à la manière décrite par Gattermann (1). Ensuite on a formé l'anilide, chassé le mésitylène inattaqué avec les vapeurs d'eau et, ensuite, on a scindé l'anilide avec l'acide sulfurique dilué; puis on a distillé l'aldéhyde avec la vapeur d'eau. On a transformé l'aldéhyde mésitylique en acide mésitylique par oxydation au moyen de $KMnO^4$ en H^2SO^4 dil. et en azine, sous l'action de l'hydrazine. Ce dernier produit forme des lamelles d'un jaune-verdâtre, qui se dissolvent plus facilement dans l'acétone que dans l'alcool. P. de f. 155°.

Analyse. — 0gr,1096 donnent 9cc,7 N (T = 16°,5, P = 757 mm. — Calculé pour $C^{18}H^{19}N^2$: 9,6 0/0 N. — Trouvé : 10 0/0.

Nous avons voulu démontrer, que dans cette réaction les chlo-

(1) *Loc. cit.*

rures de nickel, cobalt, fer et tungstène manifestent également une propriété catalytique analogue à celle du chlorure cuivreux. La ressemblance du Fe, Co, Ni avec le tungstène, accentuée par l'un de nous (1), se manifeste aussi dans cette réaction.

(Institut de Chimie organique de l'Université de Poznan.)

N° 50. — Procédé de recherche de la fluorescéine dans ses solutions très étendues; par M. Maurice LOMBARD.

(30.4.1921).

Pour rechercher les contaminations des eaux potables ou, plus généralement, pour déceler les infiltrations d'eaux d'un lieu dans un autre, on emploie l'une des méthodes suivantes, qui sont bien connues. Ou bien on verse dans l'eau dont on veut suivre le parcours, des cultures de microorganismes qui n'y existent pas d'ordinaire, des levures, par exemple, qu'on recherchera ensuite par des moyens appropriés; ou bien on y verse une matière colorante et il n'y aura qu'à observer la coloration de l'eau à l'endroit voulu.

La première méthode, plus délicate et plus longue, n'est guère employée que dans des cas particuliers. Pour l'application de la seconde, on peut utiliser toutes les matières colorantes riches solubles dans l'eau, mais, en pratique, c'est toujours à la fluorescéine que l'on a recours. Elle est stable en solution même très étendue dans l'eau, son pouvoir colorant est intense et son dichroïsme la rend plus visible.

Il arrive souvent que l'apport de l'eau colorée est faible par rapport au mélange final, et il en résulte que l'on doit rechercher la fluorescéine dans des solutions où elle n'existe qu'à l'état de traces. Jusqu'ici on s'est servi, pour cela, de méthodes purement optiques; c'est ainsi que M. Trillat examine l'eau, sur le terrain, dans des tubes de verre de un mètre de long, tandis que M. Diénert (2) se sert d'un appareil de laboratoire qu'il appelle le fluorescope électrique. Des deux méthodes, la dernière est la plus sensible et l'appareil est relativement simple, mais encore faut-il posséder une lampe à arc et un jeu de lentilles pour en réaliser le dispositif. M. Diénert donne comme limite de sensibilité pour ces

(1) Korczynski, *Bull. Soc. Chim.*, *loc. cit.*

(2) F. Diénert, *Eaux douces et eaux minérales*, 1 vol., Ch. Béranger, éditeur.

deux méthodes, la dose de un milliardième de fluorescéine. La méthode de M. Trillat n'y atteindrait que dans les cas exceptionnels.

J'ai pensé que l'on pouvait arriver aux mêmes résultats, par des moyens différents et sans appareils spéciaux, en rassemblant la fluorescéine par des solvants appropriés. En effet, la fluorescéine est plus soluble dans l'éther ordinaire et dans l'alcool amylique que dans l'eau ; ses sels sont, au contraire, plus solubles dans l'eau.

Il en résulte lo mode opératoire suivant : on verse dans un tube à essais assez grand (un tube de 18 convient très bien) un volume de trente centimètres cubes de l'eau à examiner, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique bien exempt de chlore, puis de l'éther ordinaire en quantité telle que, après agitation et dissolution d'une partie de l'éther dans l'eau, il en reste une couche de trois à quatre millimètres à la surface du liquide. On agite et on laisse reposer. Quand l'éther est bien séparé, ce qui demande peu de temps, on verse doucement quelques gouttes d'ammoniaque, on donne de légères secousses au tube, pour faciliter le mélange, et on regarde sur fond sombre en tournant le dos à la lumière. La couche d'éther paraît colorée en vert quand la réaction est positive.

Si on laisse le tube alcalinisé au repos, la fluorescéine, plus soluble dans l'eau ammoniacale, passe peu à peu dans l'eau qui se colore en surface. Cette migration de la matière colorante rend plus nets certain cas douteux. Dans ces conditions on a encore une réaction très visible avec une dilution de 1/200.000.000.

On peut pousser plus loin la sensibilité, sans beaucoup plus de complication, en prenant 200 cc. d'eau que l'on traite, dans une boule à décanter, par 30 cc. d'éther après avoir acidifié comme ci-dessus. On agite, on laisse reposer et on fait écouler la majeure partie de l'eau, dont on ne garde que quelques centimètres cubes (5 à 10 par ex.) sous la couche d'éther. On évapore l'éther en versant le tout dans un vase à extrait. Quand il n'en reste plus, ou presque plus, on verse le résidu dans un tube à essais et on refait l'épuisement comme dans l'essai direct, avec une quantité d'éther telle qu'il en surnage une couche de 3 à 4 mm. d'épaisseur au plus. Au lieu de verser directement l'ammoniaque dans le tube, il sera bon d'utiliser les quelques gouttes, que l'on ajoute, pour rincer grossièrement le vase à extrait dont on s'est servi. On a ainsi rassemblé la florescéine contenue dans les 200 cc. employés

et on décèle de cette manière un milliardième de fluorescéine contenue dans une eau.

On aurait pu alcaliniser l'eau dans le vase à extrait et observer la coloration de la couche d'éther ou, au bout de quelques minutes, celle de l'eau à la surface de séparation de l'eau et de l'éther, où elle est plus nette; on aurait pu trouver ainsi 1/500.000.000 de fluorescéine. On peut, du reste, toujours opérer d'abord de cette manière, mais il est essentiel de ne pas oublier d'acidifier à nouveau avant le second épuisement par l'éther.

Les eaux colorées par des matières humiques, souvent difficiles à observer avec les méthodes purement optiques, donnent des résultats sensiblement égaux par le procédé d'épuisement. Il se produit souvent, dans ce cas, des émulsions qui empêchent l'éther surnageant de se clarifier; une goutte d'alcool suffira pour le rendre limpide.

(Laboratoire Municipal de la Ville de Paris.)

LES SYNTHÈSES INDUSTRIELLES DE L'ALCOOL ET DE L'ACIDE ACÉTIQUE

Par M. Georges MIGNONAC

Conférences faites au Collège de France (Laboratoire de M. le professeur MOUREU) le 29 Janvier et le 5 Février 1921.

Le jour où, à la suite des travaux de Moissan sur la synthèse des carbures métalliques au four électrique, on est parvenu à préparer facilement le carbure de calcium, l'acétylène est devenu un produit industriel d'un usage courant. Mais bien que Marcellin Berthelot eut montré toute l'importance de ce carbure d'hydrogène au point de vue de la synthèse organique, pendant longtemps l'acétylène fut uniquement employé comme gaz d'éclairage. Ce mode d'utilisation tend à diminuer par suite de l'extension de l'éclairage électrique, mais l'énorme quantité de chaleur dégagée par la combustion de l'acétylène rend d'inappréciables services à la métallurgie, et l'emploi du chalumeau oxyacétylénique à la soudure des métaux et de leurs alliages (y compris l'aluminium), au découpage et à la perforation des différents ouvrages métalliques prend chaque jour un développement plus grand. Cependant cette dernière application ne parait pas devoir absorber la production de l'industrie électrochimique actuelle.

L'industrie du carbure de calcium a, en effet, pris un essor considérable en ces dernières années; pour en donner une idée nous citerons quelques chiffres.

En 1911, la production de carbure était en France de 32.000 tonnes; en 1917 on a produit 36.000 tonnes et importé 30.000 tonnes de Suisse ou d'Espagne.

A la suite des difficultés de fret dues aux terribles effets de la guerre sous-marine, le problème de la fixation d'azote devint

essentiel pour la défense nationale, et aussi pour les besoins de l'agriculture. On élabora un vaste programme en vue de la fabrication de la cyanamide calcique. Celle-ci résulte de l'action directe de l'azote sur le carbure de calcium à température élevée

$$CaC^2 + N^2 = CN^2Ca + C$$

Cyanamide calcique.

Décomposée par l'eau, la cyanamide donne de l'ammoniac ; celui-ci, oxydé par l'air en présence de platine, par voie catalytique, conduit à l'acide nitrique, matière première des explosifs. En outre la cyanamide peut être utilisée directement en agriculture comme engrais azoté.

Pour 1919 on prévoyait une production de 230 à 240.000 tonnes de carbure, c'est-à-dire sensiblement la production mondiale d'avant-guerre, en mettant en œuvre une énergie de 170.000 chevaux, provenant de l'aménagement de chutes d'eau dans les Alpes et les Pyrénées. Une seule usine à Bellegarde pouvait préparer annuellement 25.000 tonnes de cyanamide.

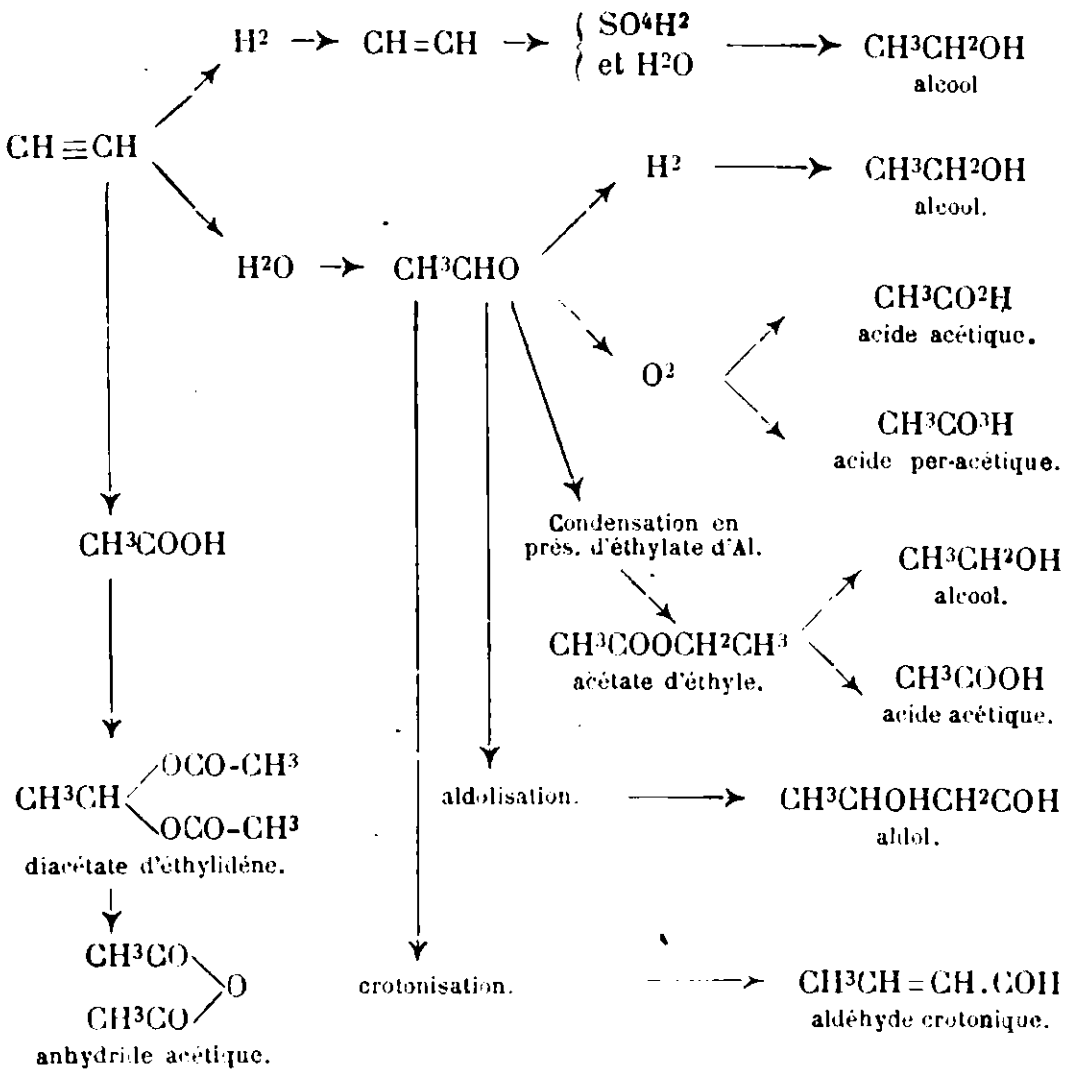
Avec la fin de la guerre cet essor prodigieux de la cyanamide a été arrêté, mais bon nombre d'usines subsistent. On les maintient à l'heure actuelle à l'état de marche, pour servir de régulateur au marché de l'azote. Elles sont ainsi une menace constante aux importateurs de nitrates et les empêchent de réaliser des bénéfices exagérés.

Mais devant les nouvelles synthèses industrielles de l'ammoniac par combinaison directe de l'hydrogène et de l'azote (procédé Haber, procédé Claude) le procédé à la cyanamide paraît ne pas devoir subsister. Qu'adviendra-t-il alors des puissantes usines à carbure, il y a lieu de penser que celles-ci trouveront un débouché important en se livrant à la fabrication des produits organiques dérivant de l'acétylène et en particulier à celle de l'alcool et de l'acide acétique synthétique.

Déjà avant la guerre on s'était préoccupé de la synthèse industrielle de l'alcool et de l'acide acétique à partir de l'acétylène ; quelques brevets avaient été pris. Mais c'est surtout à la suite des besoins créés par la guerre que cette industrie a été rapidement développée.

Le tableau ci-dessous montre comment par une suite de réactions simples, fixation d'hydrogène, d'eau, d'oxygène, on peut obtenir, à partir de l'acétylène, toute une série de produits tous intéressants :

Alcool, acétaldéhyde, acide acétique, acétate d'éthyle, anhydride acétique, diacétate d'éthylidène, aldol, aldéhyde crotonique.



Hydratation de l'acétylène.

L'hydratation de l'acétylène a été effectuée il y a déjà fort longtemps par Kutscheroff (1881); en maintenant en contact de l'acétylène et du bromure mercurique, ce savant a observé la formation d'une combinaison et cette combinaison soumise à l'action de l'eau bouillante, ou des acides dilués, dégageait une substance présentant tous les caractères de l'aldéhyde éthylique.

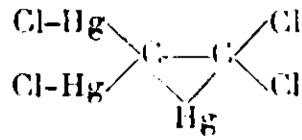
En 1893, M. Desgrez indique que l'on peut fixer directement l'eau sur les carbures acétyléniques, à la condition d'opérer à une température suffisamment élevée. En chauffant à 300°, en tube scellé, un carbure acétylénique avec de l'eau on obtient la cétone correspondante

$$R\ \ \text{—}CH + H^2O = R\ \ C\ \ ^3$$

M. Desgrez a montré, en outre, que dans les mêmes conditions, l'acétylène pouvait fixer les éléments de l'eau sous la seule influence de la chaleur et conduire à l'aldéhyde éthylique ou à son polymère, le paraldéhyde.

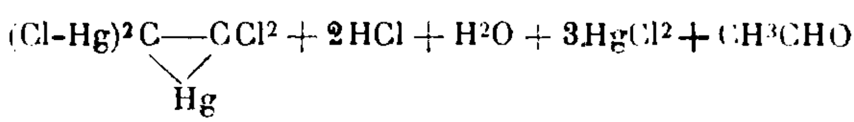
$$CH \equiv CH + H^2O = CH^3CHO$$

Mais, au point de vue de la synthèse industrielle de l'aldéhyde acétique, on a repris la réaction de Kutscheroff, hydratation en présence de sels de mercure. Il parait tout d'abord se former un complexe auquel K. A. Hoffmann a attribué, dans le cas du chlorure mercurique, la constitution suivante :

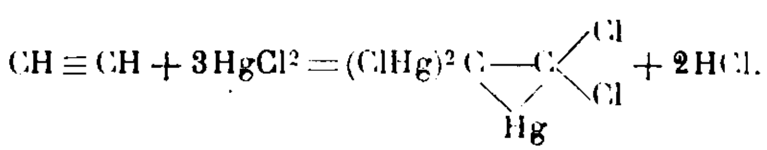


et que l'on peut d'ailleurs reproduire en combinant le chlorure mercurique à l'acétylure de mercure C^2Hg.

Sous l'action d'un acide étendu, par exemple de l'acide chlorhydrique, ce complexe, par hydratation, régénère le sel mercurique de l'aldéhyde acétique est mis en liberté



à partir du chlorure de mercure, le complexe se reformera



On voit que le sel de mercure agit comme un véritable catalyseur et que l'ensemble des réactions conduit uniquement à la fixation d'une molécule d'eau sur l'acétylène.

Mais nous ne nous trouvons pas ici en présence d'une combinaison intermédiaire d'une très grande instabilité, comme cela a lieu généralement dans les phénomènes catalytiques qui permettent des vitesses de réaction considérables, et il sera difficile de trouver les conditions de milieu pour que le complexe se forme et se détruise successivement sans qu'apparaissent des réactions secondaires.

Ajoutons que les difficultés seront augmentées par ce fait que l'aldéhyde éthylique présente une certaine instabilité et peut sous les moindres influences donner lieu à des condensati ns (-

sation, crotonisation) ou à des polymérisations (paraldéhyde) qui empêchent d'enlever instantanément l'aldéhyde formé du milieu de réactions. En outre, l'action réductrice de l'aldéhyde se manifeste vis-à-vis des sels de mercure, le métal se dépose et l'activité du catalyseur diminue.

Les efforts qui ont été faits dans ces dernières années par les industriels pour arriver à une solution pratique sont exposés dans un grand nombre de brevets. Les résultats obtenus sont très encourageants et certaines usines ont établi, sur une grande échelle, soit la fabrication de l'acide acétique, soit la fabrication de l'alcool.

Nous allons examiner les différents procédés en nous bornant à citer les brevets les plus importants, c'est-à-dire ceux qui ont à leur base, soit une idée originale, soit une amélioration réelle de procédés de fabrication.

En 1898, Erdmann et Köthner en faisant passer un courant d'acétylène dans de l'acide sulfurique à 40 0/0 maintenu à l'ébullition en présence d'oxyde de mercure, obtinrent l'aldéhyde acétique, mais le rendement ne dépassait pas 5 0/0. La majeure partie de l'aldéhyde formé subissait, dans ces conditions, la crotonisation ou l'aldolisation. En 1910, Nathan Grünstein reconnut qu'en se plaçant dans les mêmes conditions qu'Erdmann et Köthner, c'est-à-dire en présence d'acide sulfurique à 45 0/0 et d'oxyde de mercure, on pouvait en abaissant la température aux environ de 80° et en diminuant la quantité d'oxyde de mercure réaliser l'hydratation de l'acétylène d'une manière beaucoup plus satisfaisante et obtenir l'aldéhyde acétique avec de bons rendements. Il prit l'un des premiers brevets sur la synthèse industrielle de l'acide acétique. D'après Neumann et Schneider, la température de 80° est encore trop élevée. Voici, en effet, les résultats obtenus par ces auteurs avec une solution de même acidité contenant 2,25 0/0 d'oxyde de mercure. On fait absorber l'acétylène par 100 cc. de cette solution violemment agitée.

Température.	1re 1/2 H.	2me 1/2 H.	3me 1/2 H.	Total.	Rt.
	cc.	cc.	cc.	cc.	0/0
25°	836	777	512	2125	75,1
30°	968	876	550	2394	71,1
40°	454	264	72	790	65,5
50°	207	163	90	460	50,6

On voit que l'absorption la plus régulière a lieu vers 30° et qu'à mesure que la température s'élève, le rendement en aldéhyde diminue.

Dans certaines expériences ces auteurs ont observés une absorption tout à fait irrégulière de l'acétylène et chaque fois le rendement a été affecté par ces irrégularités, dont la cause doit résider en des condensations au sein du milieu de réaction.

Température.	1re 1/2 H.	2me 1/2 H.	3me 1/2 H.	Total.	Rt.
	cc.	cc.	cc.	cc.	
20°	720	180	3000	3900	54 0/0
25	894	1805	333	3032	60
35	5120	—	—	5120	36,6
50	265	1293	796	2354	45.

Le Konsortium für electrochemische Industrie emploie une solution d'acide sulfurique beaucoup plus diluée (6 0/0 de SO^4H^2) et maintient une température à laquelle l'aldéhyde acétique se dégage sous forme de vapeur (50-70°). Ainsi on parvient à réaliser une opération continue et l'aldéhyde est obtenu avec des rendements voisins du rendement théorique. Par dilution de l'acide on a évité toute condensation, mais il faut renouveler plus souvent le catalyseur; en effet dans ces conditions, le sel mercurique est beaucoup plus rapidement réduit qu'en solution acide plus concentrée. A la fin de la réaction on retrouve une grande partie de mercure à l'état métallique, la solution surnageante est limpide et exempte de résines.

La *Griesheim Electron* et le *Konsortium für Electrochemie* ont reconnu que l'on peut utiliser dans de meilleures conditions le sel de mercure et, pour un poids déterminé de celui-ci, obtenir une plus grande quantité d'aldéhyde, si l'on met en œuvre un acide plus concentré (20 à 25 0/0 de SO^4H^2) et en entrainant toujours l'aldéhyde aussitôt formé par un excès d'acétylène.

Cependant, malgré cette dernière modification, le catalyseur mercurique est encore assez rapidement détruit, il se sépare peu à peu de la solution sous forme de mercure métallique ou sous forme de boues inaptes à la fixation de l'acétylène. On doit le retirer du milieu de réaction et le régénérer soit en le traitant par un acide concentré, soit par oxydation électrolytique.

Meister Lucius et Brüning de Höchst retardent la réduction du sel mercurique en ajoutant au liquide de réaction, soit au début, soit pendant l'opération, des agents oxydants. Ceux-ci étant choisis de telle manière qu'ils n'oxydent sensiblement, dans les conditions de la préparation, ni l'acétylène, ni les composés intermédiaires d'acétylène et de mercure, ni l'aldéhyde.

Dans le procédé mis en œuvre à l'usine de Höchst, on ajoute du sulfate ferrique au sel mercuriel.

Le catalyseur d'hydratation est constitué par une solution contenant environ 6 0/0 de sulfato mercurique, 15 à 20 0/0 de sulfate ferrique et 10 à 15 0/0 d'acide sulfurique en excès.

Dans cette solution maintenue vers 70-80° et violemment agitée on dirige un courant d'acétylène, l'aldéhyde est évacué et entraîné par le gaz non absorbé en même temps que de la vapeur d'eau. Un ensemble de réfrigérants permet de renvoyer l'eau entraînée dans l'appareil d'hydratation et de condenser l'aldéhyde. Après avoir été privé d'aldéhyde, l'acétylène en excès revient dans l'appareil d'hydratation. On introduit, en outre, de l'acétylène frais pour remplacer celui qui a été transformé. Dans un appareil de 2200 litres on absorbe en moyenne 45 m³ d'acétylène à l'heure.

L'aldéhyde éthylique est ensuite rectifié. La rectification et toutes les manipulations de l'aldéhyde sont effectuées à l'abri de l'air dans une atmosphère d'acétylène. Ainsi on évite toute oxydation ce qui permet l'emploi d'un appareillage en fer.

Le catalyseur est régénéré par traitement à l'acide nitrique.

Les *établissements Malétra* ont également établi un procédé où le catalyseur mercuriel est protégé par un oxydant faible. On mélange très intimement du mercure à l'état métallique avec de l'oxyde ferrique et la pâte ainsi obtenue est introduite dans une solution d'acide sulfurique à 30 0/0. On dirige l'acétylène dans la masse violemment agitée. Quand l'absorption du gaz devient trop lente, on laisse déposer les boues mercurielles et l'on décante la solution surnageante. Celle-ci, d'après les auteurs du procédé, ne contiendrait que des sels ferreux, qu'il suffit de réoxyder et de remettre au contact des boues mercurielles pour que la fixation de l'acétylène puisse de nouveau avoir lieu.

La *Griesheim Electron* retarde la réduction des sels de mercure en réalisant dans le bain d'hydratation, constitué par une solution acide de sulfate mercurique, une oxydation électrolytique.

Les *usines Bayer* ont substitué à l'acide sulfurique des acides sulfoniques, tels que l'acide benzène-sulfonique, toluène-sulfonique, ou les dérivés chlorés de ces acides. Dans ces conditions l'hydratation de l'acétylène aurait lieu plus rapidement qu'en présence d'acide sulfurique. On a remarqué en effet que les acides sulfoniques ont un pouvoir d'hydratation bien plus considérable que les acides minéraux de même acidité.

Dans les conditions que nous venons d'examiner, c'est-à-dire en utilisant les acides minéraux ou les acides sulfoniques dilués,

en présence de sels de mercure, il n'est pas possible de faire absorber par le liquide en réaction plus de 15 à 20 fois son volume d'acétylène par heure. D'après le *Konsortium für Electrochemische industrie* et d'après *Dreyfus*, la vitesse d'hydratation catalytique de l'acétylène est fortement accrue en faisant agir l'acétylène sur de l'acide acétique glacial en présence d'oxyde de mercure et d'un acide minéral tel que l'acide sulfurique.

De cette manière on peut faire absorber au liquide plus de 100 fois son volume d'acétylène par heure. On ajoute progressivement la quantité théorique d'eau nécessaire à la formation de l'aldéhyde acétique.

Il est avantageux d'effectuer la réaction en maintenant un excès d'acétylène qui entraine l'aldéhyde aussitôt formé. Ce procédé permet, en outre, l'emploi d'appareils métalliques en fer ou en nickel qui facilitent l'élimination de la chaleur produite au cours de la réaction. Par contre, la régénération du catalyseur présente de grandes difficultés.

Boiteau a montré l'un des premiers que, dans certaines conditions, il était possible de déshydrater l'acide acétique par l'acétylène et que l'on pouvait obtenir l'anhydride acétique ou plutôt sa combinaison avec l'aldéhyde, le diacétate d'éthylidène.

$$CH \equiv CH + 2\,CH^3COOH = CH^3CHO + O\begin{cases} CO\text{-}CH^3 \\ CO\text{-}CH^3 \end{cases}$$

$$\rightarrow CH^3CH\begin{cases} OCOCH^3 \\ OCOCH^3 \end{cases}$$

Diacétate d'éthylidène.

Cette réaction a été également étudiée par les *Usines du Rhône* qui ont breveté un procédé dans lequel on fait agir l'acétylène sur l'acide acétique en présence d'acétate de mercure et d'un éther de l'acide sulfurique tel que le sulfate de méthyle ou le sulfate de méthylène ; dans le cas du sulfate de méthylène la réaction a lieu entre 40 et 65° ; avec le sulfate de méthyle on l'effectue à 70-80°. L'emploi d'un acide minéral est ainsi évité. L'acétate d'éthylidène est purifié par distillation fractionnée dans le vide après addition d'acétate de soude. Le rendement serait sensiblement théorique.

Dans les procédés que nous venons d'examiner, le catalyseur mercurique n'agit plus au bout d'un certain temps, il doit être retiré des appareils pour subir une régénération qui présente parfois des difficultés techniques assez grandes. Les boues sont difficilement attaquables par les acides, on est conduit parfois à

régénérer le mercure sous forme métallique par action de la chaleur.

M. Pascal réalise une fabrication continue de l'aldéhyde acétique en hydratant l'acétylène par passage à travers une solution acide (SO^4H^2) d'un catalyseur ternaire, fer, mercure, vanadium, constamment régénéré par oxydation électrolytique. Les gaz entraînant la vapeur d'aldéhyde barbottent dans de l'acide sulfurique faible où le paraldéhyde se forme et vient surnager, on évite ainsi l'emploi de réfrigérants puissants. L'acétylène non utilisé rentre dans le cycle. Les rendements sont de 92 à 95 0/0 en paraldéhyde pour des unités produisant une tonne en 24 heures,

La Société pour l'industrie chimique à Bâle réalise également la régénération électrolytique pendant la préparation de l'aldéhyde.

Synthèse industrielle de l'alcool.

Avant de traiter l'hydrogénation de l'aldéhyde acétique, nous dirons quelques mots d'une synthèse de l'alcool qui est la première ayant fait l'objet de quelques tentatives industrielles. Je veux parler de la synthèse effectuée par Berthelot à partir de l'éthylène. Dans l'expérience de Berthelot, l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique est lente. En 1873, Goniainoff et Boutleroff remarquèrent que si l'on chauffe l'acide sulfurique à des températures comprises entre 100° et 160°, on peut, en un temps relativement court, absorber de grandes quantités d'éthylène. Fritsche en 1897 songea à extraire par ce procédé l'éthylène des gaz de fours à coke pour le transformer en alcool.

Les gaz préalablement débarrassés de l'ammoniaque, du benzène et de l'hydrogène sulfuré sont desséchés puis traités dans des séries de laveurs ou dans des tours d'absorption par de l'acide sulfurique concentré maintenu à une température de 120°. On obtient ainsi facilement un acide éthylsulfurique à 50-60 0/0.

D'après Fritsche, *100 kgr.* d'acide sullurique pur absorbent 14 kgr. d'éthylène provenant d'un gaz de four à coke contenant 1 à 1,8 0/0 d'éthylène. Par décomposition sous l'action de la vapeur d'eau, on obtient 18 kgr. d'alcool à 100/100.

Ce procédé de synthèse a été abandonné, il exigeait la mise en œuvre de trop grandes quantités d'acide sulfurique (450 kgr. par hectolitre d'alcool).

Mais pendant la guerre, l'industrie de l'acide sulfurique a été développée, d'autre part depuis les travaux de Fritsche, les procédés de concentration des acides dilués ont été améliorés et il

paraît possible de réaliser aujourd'hui l'extraction de l'éthylène des gaz de fours à coke.

D'après M. Tunison, une commission du parlement anglais aurait envisagé cette question; elle a établi que l'éthylène perdu dans les gaz des divers fours de la Grande-Bretagne correspondrait, si on le transformait, à 150.000.000 de gallons d'alcool à 90 0/0, soit près de 7.000.000 d'hectolitres (6.814.500 hectos).

Il résulte, en outre, d'essais effectués par M. Bury que la fabrication de l'alcool à partir des gaz de fours à coke est possible au point de vue économique. A Skinningroven, dans une usine où l'on carbonise 5.800 tonnes de houille par semaine, on est parvenu à produire en moyenne 1.6 gallons d'alcool ($7^{lit},7$) par tonne de houille traitée.

Les considérations qui précèdent s'appliquent à des gaz dont la teneur en éhylène est comprise entre 1 et 2 0/0. Tout récemment MM. Lebeau et Damiens ont déterminé la composition de quelques gaz de four à coke, en mettant en œuvre leur élégante méthode d'analyse qui permet une évaluation précise des proportions relatives des hydrocarbures saturés ou non. Les résultats relatifs à l'éthylène sont très intéressants puisque ces auteurs ont pu rencontrer dans un gaz, provenant de la carbonisation des houilles de Blanzy, 3,35 à 3,68 0/0 d'éthylène. Un tel gaz serait particulièrement apte à la fabrication de l'alcool.

A partir de l'acétylène on pourrait songer à préparer l'éthylène, il suffirait de fixer deux atomes d'hydrogène sur l'acétylène, qui par le processus déjà indiqué conduirait à l'alcool. Berthelot a réalisé pour la première fois cette hydrogénation partielle de l'acétylène en réduisant l'acétylure cuivreux par le zinc en milieu ammoniacal. Ce mode de formation de l'éthylène était très important, au point de vue théorique; grâce à lui, la synthèse de l'alcool devenait une synthèse totale à partir des éléments.

Au point de vue pratique, on a mis en œuvre dans ces dernières années, pour passer de l'acétylène à l'éthylène, soit la méthode de MM. Sabatier et Senderens, soit la réduction électrolytique.

Mais pour préparer l'alcool en partant de l'acétylène il paraît beaucoup plus avantageux de préparer tout d'abord l'aldéhyde; d'ailleurs c'est à ce procédé que se sont arrêtées les usines qui jusqu'ici ont produit de l'alcool synthétique.

Hydrogénation de l'aldéhyde acétique.

Deux procédés sont utilisés pour transformer l'aldéhyde en alcool : 1° La méthode de MM. Sabatier et Senderens basée sur

l'emploi de l'hydrogène en présence de nickel divisé; 2° La réduction électrolytique.

Le premier procédé a été appliqué, à notre connaissance, pendant la guerre par deux fabriques. 1° La Société Suisse des usines électriques de la Lonza; 2° par l'usine allemande Meister Lucius et Brüning, à Höchst.

L'aldéhyde issu des appareils à hydratation de l'acétylène est condensé, puis soumis à une rectification qui a pour but de le séparer complètement de l'eau qu'il pouvait renfermer. Il est dirigé ensuite, en même temps que de l'hydrogène, sur du nickel divisé maintenu à 140° (au-dessus de cette température commence la destruction de l'aldéhyde).

Le nickel est préparé par réduction de l'hydrate ou de l'oxyde par l'hydrogène et maintenu sur des supports en matière inerte qui lui permettent de présenter une grande surface au mélange gazeux.

L'hydrogène est régulièrement absorbé. A la sortie des appareils on condense un mélange d'aldéhyde et d'alcool qui est ensuite rectifié et d'où l'excès d'aldéhyde est aisément enlevé, cet aldéhyde peut être dirigé avec l'hydrogène en excès dans un deuxième appareil à hydrogénation catalytique.

La réaction étant reversible, si l'on dirige de l'alcool sur du nickel il y a dégagement d'hydrogène et formation d'aldéhyde, on ne peut pas arriver à une transformation totale. Mais en un seul passage sur le nickel on peut obtenir un mélange renfermant 80 0/0 d'alcool. Et nous avons vu que l'aldéhyde non transformé n'était pas perdu puisqu'il rentrait dans le cycle des réactions.

Le procédé par hydrogénation catalytique présente l'avantage de donner immédiatement un alcool contenant très peu d'eau, par contre, l'emploi du nickel rend l'opération délicate, il exige la mise en œuvre d'un aldéhyde tout à fait pur. Cependant, c'est ce procédé qui jusqu'ici a fonctionné aux usines de la Lonza et de Meister Lucius.

M. Pascal réduit directement la paraldéhyde par voie électrolytique, l'électrolyse est effectuée en milieu sulfurique froid en avec une cathode de plomb. Le rendement en alcool est de 85 à 90 0/0 en partant de l'acétylène; c'est dire que la transformation de l'aldéhyde en alcool est presque quantitative. Les usines suisses paraissent étudier à l'heure actuelle les procédés électrolytiques de réduction.

La fabrication d'une tonne d'alcool nécessite deux tonnes de carbure (8000 kwh), 500 mètres cubes d'hydrogène (3000 kwh

et une énergie de 11.000 kwh. On pense que le carbure de calcium étant à 200 fr. la tonne, l'alcool peut être produit à 60 fr. l'hectolitre; aux prix d'avant guerre, le prix de revient de l'hectol. serait de 39 fr.

Acide acétique.

Oxydation de l'aldéhyde. — L'aldéhyde éthylique est un corps facilement oxydable, absorbant dans les conditions ordinaires l'oxygène de l'air pour donner de l'acide acétique. Mais cette oxydation est trop lente pour servir de base à une préparation industrielle, en outre, un écueil est à éviter, c'est la formation par autoxydation de quantités importantes d'acide peracétique. En effet, si l'on fait passer un courant d'air ou d'oxygène, dans de l'aldéhyde maintenu vers 0°, il se forme une substance d'une odeur particulière qui, ramenée à la température ordinaire, se décompose brusquement avec un fort dégagement de chaleur. La décomposition peut même être explosive et le produit de cette décomposition est de l'acide acétique pur. Il y a lieu de supposer que l'on se trouve en présence de l'acide peracétique et que le mécanisme de l'oxydation est analogue à celui de l'aldéhyde benzoïque. Dans ce cas, en effet, Baeyer et Williger ont montré que, sous l'action de l'oxygène, il se forme d'abord de l'acide perbenzoïque qui à l'état naissant réagit sur l'aldéhyde. La formation du peracide a pu être mise en évidence en effectuant la réaction en présence d'un « accepteur » c'est-à-dire d'une substance s'oxydant aux dépens de l'acide perbenzoïque plus rapidement que l'aldéhyde en donnant un produit d'oxydation stable.

Différents procédés ont été imaginés pour réaliser dans le cas de l'aldéhyde acétique une vitesse d'oxydation suffisante en évitant la formation d'une substance aussi dangereuse que l'acide peracétique.

La *Griesheim Electron* accélère l'oxydation de l'aldéhyde acétique l'effectuant en présence d'un excès d'acide acétique. L'acide agissant par sa masse oriente la réaction.

On fait passer un courant d'oxygène ou d'air dans une série de cuves munies d'agitateurs, placées les unes à la suite des autres et contenant le mélange d'acide acétique et d'aldéhyde, l'alimentation en aldéhyde peut avoir lieu d'une manière continue en introduisant celui-ci dans la première cuve. On travaille à une température de 80°. En ajoutant des catalyseurs tels que U^2O^5, U^3O^8, Fe^2O^3 l'absorption d'oxygène est encore plus rapide.

L'acide acétique peut être remplacé par l'acide chloracétique.)

La *Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue* procède en l'absence de tout catalyseur et en présence d'un excès d'acide acétique. On évite la formation de produits intermédiaires dangereux en maintenant une température de 100°; température où la destruction de ces produits est réalisée complètement.

Le *Konsortium für electrochemische industrie de Nuremberg*, a trouvé qu'en présence de sels de manganèse la formation d'acide peracétique pouvait être évitée. Ceux-ci favorisent la destruction de cet acide et par suite son action sur l'excès d'aldéhyde. En présence de ces catalyseurs on peut opérer sous pression avec l'oxygène ou l'air à une température assez basse, ce qui est avantageux au point de vue industriel étant donnée la volatilité de l'aldéhyde.

On introduit dans une chaudière en aluminium pur (l'aluminium est le métal qui résiste le mieux à l'action simultanée de l'oxygène et de l'acide acétique, en outre, il n'agit pas sur l'aldéhyde pour donner lieu à des réactions de condensation) 1000 kgr. d'aldéhyde acétique et 1 kgr. de MnO^4K pulvérisé; dans la masse violemment agitée on introduit de l'oxygène à une température de 12 à 15°. Sous l'action de celui-ci le permanganate se dissout en donnant une solution brune. Cette solution absorbe énergiquement l'oxygène. Au bout de 20 h., la totalité de l'aldéhyde est transformée en acide acétique, il ne se produit que de faibles quantités de CO^2 que l'on chasse de temps en temps. Par rectification on sépare l'acide du catalyseur et de la petite quantité d'aldéhyde qui peut subsister.

L'oxydation de l'aldéhyde en présence de sels de manganèse s'est généralisée, c'est le procédé qui, à l'heure actuelle, parait devoir donner les meilleurs résultats.

Une importante usine fonctionne au Canada, à Shawinigan; elle produirait à l'heure actuelle 30 tonnes d'acide acétique par jour. C'est également par oxydation directe en présence de sels de manganèse que Meister Lucius produit annuellement 10.000 tonnes d'acide acétique synthétique.

Hydratation de l'acétylène et oxydation de l'aldéhyde en une seule opération.

La Griesheim Electron et Dreyfus de Bâle ont indiqué des procédés conduisant directement à l'acide acétique, en partant de l'acétylène. Dans ces procédés l'aldéhyde est oxydé par l'air ou [illegible] aussitôt qu'il a [illegible]ris naissance. L'h[illegible]dratation a lieu [illegible]

milieu acétique ; comme agent hydratant, on utilise les sels de mercure et, pour oxyder l'aldéhyde, on ajoute un catalyseur d'oxydation.

Voici, d'après Neumann et Schneider, les résultats obtenus dans différentes conditions.

Le milieu est constitué par de l'acide acétique à 96 0/0 contenant, pour 100 cc. de solution, 3 gr. de sulfate de mercure. (75 cc. de la solution sont mis en réaction.)

Substance de contact.	Temp.	Temps.	C^2H^4 absorbé.	Rt.
Néant	40°	60′	721	12,8 ° °
Néant	40	90	1634	21,6
Acétate de fer + acétate de Na.	40	90	309	17,3
$FeCl^3$	40	80	502	17,9
Charbon de bois	40	90	1260	**72,2**
V^2O^5	40	165	3712	**82,8**
V^2O^5 + charbon de bois	40	90	1072	**78,2**
VO^2	40	60	832	46,8
CeO^2	40	60	858	50,9
PbO^2	40	90	1950	72,1
MnO^2	40	60	296	30,3
CrO^3	40	60	2720	68,2
SO^4Cu	40	60	1858	67,5

Voici, d'autre part, le procédé de la Griesheim Electron. On remplit un appareil muni d'agitateurs, de 20 kgr. d'acide acétique à 90 0/0; on ajoute environ 1 kgr. d'oxyde de mercure et 200 gr. d'acide phosphorique à 85 0/0. A 70-85° on introduit aussi rapidement que possible 200 à 300 litres d'acétylène. On ajoute alors la quantité d'eau théoriquement nécessaire à la décomposition du diacétate d'éthylidène. On fait absorber la quantité d'oxygène théorique (80 à 150 litres). On renouvelle l'introduction de l'acétylène.

Cette opération alternative pourrait être poursuivie d'une manière ininterrompue pendant des semaines, sans changer le catalyseur au mercure.

Dans le procédé de Dreyfus, qui est analogue à celui-ci, en outre du sel de mercure on introduit un catalyseur d'oxydation (oxyde de cérium, V^2O^5, etc.) pour favoriser l'absorption de l'oxygène.

Oxydation électrolytique.

Enfin, la transformation de l'aldéhyde en acide peut être réalisée par voie électrolytique.

Le Consortium für Electrochemie emploie comme électrolyte de l'acide sulfurique dilué, on maintient une teneur en aldéhyde d'environ 2 0/0. Celui-ci est remplacé au fur et à mesure de sa transformation en acide.

L'appareil est constitué par une cellule sans diaphragme avec cathode en graphite et anode en platine.

M. Pascal réalise l'oxydation électrolytique de la paraldéhyde, en milieu sulfurique dilué avec un appareil comprenant une cathode en plomb.

On a essayé également d'hydrater l'acétylène dans le bain électrolytique. Dans ce cas l'anode est pourvue d'un diaphragme et plongée dans de l'acide à 30 0/0 contenant 1 à 2 0/0 d'oxyde de mercure. La cathode est en plomb ou en cuivre et est immergée dans de l'acide sulfurique à 30 0/0. L'acétylène est dirigé dans le compartiment anodique. On opère sous une différence de potentiel de 3 à 5 volts, la température de l'électrolyte étant de 40°.

Si les procédés d'oxydation électrolytiques sont intéressants au point de vue technique parce qu'ils simplifient les opérations, ils présentent l'inconvénient de donner un acide dilué, se trouvant en présence d'acide sulfurique. Pour séparer l'acide acétique il est nécessaire de soumettre le mélange à une série de rectifications, dans un appareillage pouvant résister à l'action de ces acides dilués. Les procédés basés sur l'oxydation directe de l'aldéhyde, en présence de sels de manganèse, paraissent préférables.

Production simultanée de l'alcool et de l'acide acétique. Anhydride acétique. Acide peracétique. Aldol.

Alcool et acide acétique. — Quand on soumet l'aldéhyde acétique à l'action de l'éthylate d'aluminium, celui-ci, au lieu de provoquer des réactions d'aldolisation ou de crotonisation, conduit à la formation d'acétate d'éthyle :

$$2CH^3CHO = CH^3COOCH^2CH^3$$

Cette réaction tout à fait curieuse, découverte en 1906 par Titschenko, a fait l'objet, dans ces dernières années d'études approfondies au point de vue industriel. On a essayé de l'appliquer à la préparation simultanée de l'acide acétique et de l'alcool. En effet, par saponification l'acétate d'éthyle donne ces deux produits. D'après les brevets qui ont été pris, les rendements seraient quantitatifs.

Anhydride acétique. — Nous avons vu dans quelles conditions

on pouvait obtenir le diacétate d'éthylidène par l'action de l'acétylène sur l'acide acétique. D'après les Usines du Rhône, le diacétate d'éthylidène peut être facilement décomposé sous l'action combinée de la chaleur et de certains catalyseurs (pyrosulfate de soude, orthophosphate de soude, acide métaborique) en aldéhyde acétique et anhydride acétique :

$$CH^3CH\begin{cases}OCOCH^3\\OCOCH^3\end{cases} = CH^3CHO + \begin{matrix}CH^3CO\\CH^3CO\end{matrix}\Big\rangle O$$

La décomposition est effectuée au-dessous du point d'ébullition du diacétate (125-150°); on entraîne l'aldéhyde par un courant d'air, il reste l'anhydride acétique. Le R' serait voisin du rendement théorique.

Acide peracétique. — Le *Consortium für Electrochemie* a montré qu'en effectuant l'oxydation de l'aldéhyde à basse température (— 10, — 20°) en l'absence de catalyseurs favorisant la destruction du peracide et en l'absence d'eau, mais sous l'influence des rayons ultraviolets et en présence de petites quantités de composés du chrome, du fer, de l'uranium, du vanadium, on peut obtenir l'acide peracétique (CH^3CO^3H).

On transforme, pour le retirer, du milieu de réaction, l'acide peracétique en un sel.

Ces sels sont des oxydants énergiques, qui peuvent être utilisés au blanchiment, à la désinfection, à la prép. de l'eau oxygénée.

Aldol. — L'aldéhyde éthylique, sous l'influence de certains catalyseurs tels que l'amalgame de calcium ou les cyanures alcalins, a pu être transformé presque quantitativement, par le Consortium für Electrochemie, en aldol (CH^3CH^2OH-CH^2CHO).

Celui-ci peut conduire au butadiène, matière première du caoutchouc synthétique.

Considérations économiques.

1° *Alcool.* — La production de la France était, en 1913, de 2.954.000 hectol. (comptée en alcool 100 0/0). La production mondiale étant de 19.672.000 hectol. Nos exportations ont toujours été supérieures à nos importations.

Pendant la guerre, la question de l'alcool est l'une de celles qui a le plus retenu l'attention du gouvernement. L'ennemi avait occupé une partie du territoire où se trouvaient un très grand nombre de distilleries. On a dû, pour satisfaire aux demandes des

fabriques d'explosifs, augmenter la puissance des distilleries non occupées, en construire de nouvelles et les alimenter convenablement en grains et sucre roux. Actuellement, la capacité de production de nos usines peut très bien atteindre 4.500 000 hectol. L'alcool de distillerie parait donc pouvoir satisfaire à nos besoins qui ont augmentés dans de faibles proportions. Ce n'est qu'en cas de nouvelles applications que l'on pourra avoir recours à l'alcool synthétique.

Depuis 1902 on s'est beaucoup occupé de l'emploi de l'alcool à la force motrice, mais l'alcool industriel à 90° n'est utilisable dans le moteur d'automobile que moyennant de profondes modifications qui entraînent la construction de moteurs spéciaux moins maniables que le moteur à essence. Cependant, en incorporant à l'alcool des hydrocarbures combustibles à haut pouvoir calorifique et dans des proportions étudiées pour permettre un départ facile des moteurs, tout en utilisant l'alcool dans les meilleures conditions thermiques, on est parvenu depuis quelques années à faire entrer dans la pratique automobile (transports industriels, autobus, camions) un mélange alcool-benzol qui a donné toute satisfaction au point de vue technique.

Le seul obstacle était le prix élevé de l'alcool et le manque de stabilité de son cours. Il y a lieu de penser que ces essais intéressants pourront être repris grâce à l'alcool synthétique.

Acide acétique. — L'acide acétique est produit par carbonisation du bois en vase clos. Celle-ci se pratique dans des cornues en fer et l'on obtient de l'acide pyroligneux brut et du charbon de bois.

L'acide pyroligneux traité donne :

1° de l'acide acétique (sous forme d'acétate de chaux) ;

2° de l'alcool méthylique impur (méthylène);

3° du goudron de bois.

Une tonne de bois fournit en moyenne :

200 à 250 kgr. de charbon ;

10 à 20 kgr. de méthylène :

40 à 50 kgr. d'acide acétique.

En 1913, on produisait en France 10.000 tonnes d'acide acétique par carbonisation du bois en vase clos. Et, d'après M. Duchemin, on peut dire que l'on en perdait 16 à 20.000 tonnes en forêts, en pratiquant la carbonisation en meules. Pendant la guerre, on a développé quelque peu la distillation du bois, et la production actuelle est d'environ 12.000 tonnes par an.

Les débouchés pour l'acide acétique augmentent, dans notre

pays, par suite du développement de l'industrie de deux produits importants : l'acétate de cellulose et l'indigo synthétique. Mais l'acide synthétique commence à apparaître et sa fabrication est envisagée par plusieurs grandes usines. D'après les résultats obtenus en Allemagne l'acide synthétique serait d'un prix de revient inférieur à celui de l'acide de carbonisation. Qu'adviendra-t-il de la distillation du bois, on ne saurait encore le prévoir, mais cette industrie serait destinée à disparaître si l'on trouvait pour l'alcool un dénaturant plus avantageux que le méthylène.

BIBLIOGRAPHIE

Brevets : (1)	Brevets Français N°	Brevets Allemands N°	Brevets Anglais N°
Consortium für Electrochemische Industrie (Nüremberg)	455-370 460-553 475-183 510-949	309-103 309-104 319-360	5-132
Grünstein et Griesheim Electron	511-697	250-356 253-707 267-260	10-140
Baeyer et C° (Elberfeld)	469-497	297-442	
Matheson et Canadian Electroproduit C° (Shawiningan)			132-557
Shawiningan Water and Power	504-179 504-180 504-181 504-182		
Boiteau	474-828 475-853		
Société chimique des Usines du Rhône.	487-402 487-403 486-591		112-766
Aciéries et forges de Firminy	496-543		
Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue	514-061		
Meister Lucius et Brüning, à Höchst	506-059	292-318 293-060 299-466 299-467	
Société anonyme de produits chimiques et Société Barbet et fils	497-479		
Crosfields et Sohns et Hilditch			124-707 125-926 131-084
Compagnie pour l'Industrie chimique, à Bâle	491-466		

(1) Ne sont indiqués que les brevets les plus importants.

Articles et mémoires.

Annual reports of the Society of chemical industrie, vol. I, p. 271-273; 1916.

Synthèse d'acide acétique et d'alcool à partir de l'acétylène, *Revue des Produits chimiques*, Guy Chazel, t. **21**, p. 194-195 et 210-211; 1918.

Alcool et acide acétique en partant du carbure de calcium et de l'acétylène (*Chemische Technische Wochenschrift*, t. **23**, p. 55; 1819).

Alcool et acide acétique en partant du carbure de calcium et de l'acétylène (*Electrochemische Zeitschrift* t. **39**, p. 170; 1918).

La formation de l'aldéhyde acétique en partant de l'acétylène; F. Winteler (*Technick und Industrie*, p. 391-392; 1918).

Aldéhyde et acide acétique en partant de l'acétylène; Grünstein (*Zeitschrift für angewandte chemie*, t. **31**, p. 320; 1918).

Développements industriels relatifs à la fabrication de l'acide acétique et de l'acétone; H. Hibbert (*Chemical and métallurgical Engineering*, t. **19**, p. 397-400; 1918.

Synthèse de l'acide acétique et de l'alcool à partir de l'acétylène (*Chemical Trade Journal*, t. **63**, p. 283-284; 1918.

La fabrication de l'acide acétique synthétique au Canada (*Canadian chemical Journal*, t. **3**, p. 56-57; 1919).

L'œuvre de la Canadian electro product Co dans la fabrication synthétique de l'acide acétique et de l'acétone en partant du carbure de calcium; H. W. Matheson (*Canadian chem. Journal*, t. **3**, p. 258-261; 1919).

Produits organiques dérivés de l'acétylène; D. Florentin (*Génie-Civil*, t. **74**, p. 209-212 et 235-236; 1919).

Aldéhyde acétique et acide acétique synthétique. Polémique entre le Consortium, Grünstein, Wunderlich etc. (*Zeitschrift für angewandte chemie*, t. **32**, p. 104, 224, 336 et 335-336; 1919).

La transformation de l'acétylène en aldéhyde et acide acétique; B. Neumann et R. Schneider (*Zeitschrift für augewandte chemie*, t. **33**, p. 189-192; 1920).

La production de l'acide acétique et de l'acétone à partir du carbure de calcium; L. Cambi (*Giornala de chimica Industriale et applicata*, t. **2**, p. 177-185; 1920).

Acide acétique et acétone synthétiques; J.-L.Rooney (*Chemical and métallurgical Engineering*, t. **22**, p. 847-850; 1920).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 MAI 1921.

Présidence de M. G. ANDRÉ, *président.*

1° Assemblée générale.

Les modifications aux statuts et au règlement sont adoptées à l'unanimité.

2° Séance ordinaire.

Sont nommés membres non résidants :

M. P. de CHAMBRIER, ingénieur-conseil de la Société de Pechelbronn, à Pechelbronn, par Soultz-sous-Forêts (Bas-Rhin).

« PECHELBRONN », Société anonyme d'exploitations minières, à Pechelbronn, par Soultz-sous-Forêts (Bas-Rhin).

M. OSER, Société chimique des usines du Rhône, à Saint-Fons (Rhône).

M. BOREL, 30, rue Carnot, à Saint-Fons (Rhône) ;

M. COMBEROUSSE, 104, cours Vitton, à Lyon (Rhône) ;

M. FOREST, 4, avenue Jules-Ferry, à Lyon (Rhône) ;

M. MOTTO, 80, rue Sébastien-Gryphe, à Lyon (Rhône) ;

M. POMMIER, 10, chemin de la Mouche, à Lyon (Rhône) ;

M. THEUMANN, 83, rue Pierre-Corneille, à Lyon (Rhône) ;

M. LAURENT, 10, rue Vauban, à Lyon (Rhône) ;

M. BEUDET, 59, avenue de Noailles, à Lyon (Rhône) ;

M. ALTWEGG, 227 *bis*, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône) ;

M. PRINCE, 13, rue Sala, à Lyon (Rhône) ;

M. de LOSTALOT, 1, avenue Leclerc, à Lyon (Rhône) ;

M. LEDRU, Société chimique des Usines du Rhône, à Roussillon (Isère) ;

M. CHAUMET, rue de la Gare, Le Péage (Isère) ;

M. GALLAY, quartier de Lafayette, à Roussillon (Isère) ;

T. TINEL, rue de Condrieu, Le Péage (Isère);

M. BONNET, Société chimique des Usines du Rhône, à Roussillon (Isère).

M. BLASER, Société chimique des Usines du Rhône, à Roussillon (Isère);

M. VINCENT, Société chimique des Usines du Rhône, à Roussillon (Isère);

Mlle Marie-Thérèse BRENET, étudiante en chimie, 10, rue de Lorraine, à Besançon (Doubs);

Mlle Marguerite MOURET, étudiante en chimie, boulevard Zola, à Saint-Claude (Jura);

M. Jean PERNOT, licencié ès sciences physiques, 8, rue Jeanneney, à Besançon (Doubs);

M. Abraham ROSENFELD, étudiant en chimie, 9, rue Rivotte, à Besançon (Doubs);

M. Hiroshi NOMURA, assistant-professeur de chimie à l'Université impériale Tohoku, à Sendai (Japon). Laboratoire de Chimie générale à l'Institut chimique, 67, rue Pasteur, à Lyon (Rhône);

M. Pedro J. MÉSIGOS, professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences médicales de Buenos-Ayres;

MM. K. HORALEK et J. MECIR, ingénieurs, préparateurs à l'École polytechnique tchèque, 7 Falkensteinerova, à Brno (Tchécoslovaquie);

M. F. BROCK, ingénieur, chimiste de l'usine Klazar à Brno, Slévacská (Tchécoslovaquie);

M. le Dr Jan NOVAK et M. le Dr VACLAY, professeurs à l'Ecole polytechnique tchèque de Brno, 7, Falkensteinerova (Tchécoslovaquie).

MM. E. BURSTZE, A. EKERKUNST, B. GABLER, S. GRUNDLACH, B. GUTKE, J. HOLCGREBER, M. HOROSZEWICZ, S. KIELBASINSKI, W. KIELBASINSKI, H. KUBALAA, H. LASKOWSKI, S. MESSING, J. MITINKA, W. PLUZANSKI, S. PRZYBYLSKI, W. RAJCHMANN, J. SACHS, C. WUTKE, S. ZMIGROD, C. ZYLBERCWEIG, membres de la Société chimique de Pologne, section de Lodz;

Dr L. BIER, Dr W. DOMINIK, E. DROZDOWSKI, Ch. DZIEWONSKI, Dr T. ESTREICHER, Dr M. GATTY-KOSTYAL, Dr M. GODLEWSKA, M. HLASKO, Dr J. KOZAK, S. MROWEC, W. OGRODZINSKI, Dr J. ROBEL, Dr F. ROGOZINSKI, Dr M. SEŃKOWSKI, Dr H. SUZSKA, B. SZYSZKOWSKI, Dr C. WALTER, Dr J. WLODEK, L. VORBRODT, E. ZALESKI, membres de la Société chimique de Pologne, section de Cracovie;

E. BEKIER, Z. BLASKOWSKA, G. STALONY-DOBRZANSKI, A. DORABIALSKA, Z. JAKIMOWICZ, D. E. LOTH, E. OLSZEWSKI, Dr J. PODRASZ-

ko, G. Rzymowska, J. W. Sienenski, membres de la Société chimique de Pologne, section de Varsovie;

S. Dobija, J. Frueling, T. Godlewski, M. Gorski, A. Joszt, Z. Klemensiewicz, K. Kling, T. Konczynski, L. Krajewski, W. Lesnianski, S. Motylewski, I. Moscicki, E. de Niementowski, J. Pfanhauser, B. Rozanski, A. de Sachnowski, T. Staniewicz, E. Sucharda, L. Suchowiak, E. Tenczyn, S. Tolloczko, L. de Wasilewski, membres de la Société chimique de Pologne, section de Lwów;

C. M. Biezanko, C. Celichowski, S. Glixelli, A. Galecki, E. Grzybowski, C. Hrynakowski, H. Kniatowna, W. Mrozinski, membres de la Société chimique de Pologne, section de Poznan;

H. Blaszkowska, A. B. Berlinerblau, M. Chaniecki, J. Ciechanowski, W. de Daniewski, S. J. Dzierzgowski, W. Englert, J. Ettinger, S. Gontarski, H. Grzymala, W. Karczewski, J. W. Kowalski, Z. Margazinski, T. Pleszczynski, C. Temler, S. Zambrzycki, T. A. Jankowski, I. Kowalczewski, E. Litauer, L. Mitke, Z. Rozanski, H. Teraszkiewicz, T. Zamoyski, J. Konarjewski, S. Kowalewski, L. Manitius, A. Newe, M. Swiderek, E. Tuhowicz, A. Zetel, membres de la Société chimique de Pologne, élèves à l'École polytechnique de Varsovie.

MM. Francisco Aurelio Mazza, docteur en chimie, pharmacien, Lavalle 1790, à Buenos-Ayres;

Rogelio A. Trelles, docteur en chimie, chef du Laboratoire des recherches de la Faculté d'Agronomie, Lavalle 1730, à Buenos-Ayres;

Reinaldo Vanossi, docteur en chimie, pharmacien, Lavalle 1790, à Buenos-Ayres;

Eduardo D. Garcia, docteur en chimie, chef des travaux de Chimie analytique à la Faculté des Sciences, Perú, 222, à Buenos-Ayres;

Alberto Aveta, ingénieur-chimiste, Billinghurst 751 (Dép. F.), à Buenos-Ayres;

Carlos F. Hickethier, étudiant en chimie, Urquiza 264, à Buenos-Ayres;

Ernesto J. J. Bachmann, étudiant en chimie, Rincón 1441, à Buenos-Ayres;

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Les ferments d'hydrogénation, de J. de Rey-Pailhade.

Annales des Services techniques d'hygiène de la Ville de Paris.

The « Black Spot » *of Chilled and Frozen Meat*, de F. T. Brooks et M. N. Kidd.

Recent Advances in the American Sulphur Industry, de R. F. Bacon et H. S. Davis.

Conservation of Heat in Power and Heating Systems, de E. R. Weidlein.

Rapport sur les opérations du Service d'inspection des établissements classés, de E. Portier.

M. G. André présente à la Société la deuxième édition de son ouvrage « Chimie agricole, Chimie du sol ».

M. le Président rappelle à la Société que le centenaire de Wurtz sera célébré le 5 juillet à Strasbourg.

Le système iode-tellure et le tétraiodure de tellure.

Berzélius a indiqué l'existence de trois iodures de tellure, de formules TeI^2, TeI^4, TeI^1.

M. Damiens, étudiant avec détail l'analyse thermique du système iode-tellure, montre que la courbe ainsi tracée ne met en évidence qu'un seul composé défini, le tétraiodure TeI^4.

Le produit de composition TeI^2, obtenu par fusion des éléments en proportions calculées, et refroidissement lent, se présente comme un mélange de tétraiodure et d'une solution solide tellure-tétraiodure, tous deux partiellement mêlés en un eutectique. La métallographie appuie cette conclusion de l'analyse thermique.

L'étude systématique de la vaporisation extrêmement lente des mêmes mélanges d'iode et de tellure montre qu'aux plus basses températures où la vaporisation est observée, la vapeur laisse déposer du tétraiodure, indice d'une sublimation, et de l'iode libre, indice d'une dissociation. Les courbes tracées présentent les mêmes points singuliers que la courbe thermique.

Ni par fusion, ni par sublimation, on ne peut obtenir des corps de formules TeI^2 et TeI^6.

Les études précédentes ont conduit d'autre part à préparer le tétraiodure par deux méthodes nouvelles, dont l'une basée sur la sublimation à 150-160° d'un produit impur obtenu par fusion d'iode et de tellure, donne un produit de très grande pureté.

Ce corps a été étudié, ses propriétés seront données dans un mémoire détaillé qui sera publié au *Bulletin*.

Sur l'acide acrylique

M. Ch. Moureu, avec MM. M. Murat et L. Tampier, a étudié la préparation de l'acide acrylique à partir de l'acroléine. Il donne quelques détails sur cette préparation et sur les propriétés physiques et chimiques de cet acide.

Sur le dosage de très petites quantités de fer.

M. Maquenne fait connaître un procédé de dosage colorimétrique du fer qui est fondé sur sa transformation en bleu de Prusse et qui permet d'apprécier le 1/200 de milligrammes de ce métal, avec une approximation de 5 à 10 0/0. La méthode est surtout appliquée à l'analyse des cendres végétales dont on ne peut avoir que de très faibles quantités.

Sur l'indice d'acétyle des matières grasses.

M. E. André montre qu'il est inutile, pour déterminer la valeur de l'indice d'acétyle des matières grasses, de doser l'acide acétique, contenu dans une huile ou graisse acétylée, par le procédé laborieux et délicat qu'indique Lewkowitsch. Cet auteur opère un dosage d'acides volatils ou d'acides solubles (au choix) sur la matière grasse avant et après acétylation ; la différence entre les deux dosages fait connaître la quantité d'acide acétique qui a été fixée.

Il est beaucoup plus simple de déterminer l'indice de saponification S de la matière grasse et l'indice de saponification S' de la même substance après avoir fait réagir sur elle l'anhydride acétique. En adoptant, pour exprimer la valeur de l'indice d'acétyle la différence $S' - S$ on commettrait une erreur ; 1 gramme de graisse acétylée ne représente pas 1 gramme de graisse, il faut tenir compte de la surcharge due à l'acétylation ; par suite ce n'est pas une quantité S qu'il faut retrancher de S' mais une quantité moindre. M. E. André établit, par un calcul simple, que la valeur réelle A de l'indice d'acétyle est donnée par la formule :

$$A = S' - S\left(\frac{1}{1 - \lambda S}\right)$$

dans laquelle $\lambda = 0{,}75$ est une constante particulière à tous les éthers acétiques. Pour les valeurs de S comprises entre 0,160 et

0,240 le facteur par lequel il faut multiplier S′ — S varie de 1,135 à 1,220.

Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 10 JUIN 1921.

Présidence de M. G. ANDRÉ, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Nicolas GRILLET, administrateur de la Société chimique des usines du Rhône, présenté par MM. KOETSCHET et FOURNEAU.

M. MOINET, licencié ès sciences, 49, rue Bonaparte, à Paris;

M. GERSON, licencié ès sciences, 1, avenue Junot, à Paris ;

M. OMONT, licencié ès sciences, 17, rue Raynouard, à Paris.

Présentés par MM. URBAIN et AUGER.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Pierre AVRIL, route militaire, à Saint-Fons;

M. Dominique BARDIN, 31, avenue de la République, à Vénissieux ;

M. Marcel BOURRIER, 157, rue Créqui, à Lyon ;

M. Robert COUARD, 28, rue Victor-Hugo, à Saint-Fons ;

M. Jules GUIGUES, 15, rue Jarente, à Lyon ;

M. Joanny LANDRIVON, 22, rue de l'Annonciade, à Lyon ;

M. Georges MANAVIT, 83, rue de Marseille, à Lyon;

M. Julien PARIS, 19, rue Neuve-Montplaisir, à Lyon;

M. Gaston PARRAUD, 22, cours Tolstoï, à Villeurbanne;

M. Joseph PENAUD, 4, place Ollier, à Lyon ;

M. Jean POIZAT, 61, cours de la Liberté, à Lyon ;

M. Jean PRUNIER, 45, rue de la République, à Lyon;

M. Max YOYOTTE, place Duval, à Saint-Fons;

M. Édouard BACHMANN, 75, rue de l'Abondance, à Lyon ;

M. Edmond BATION, 14, rue Cuvier, à Lyon;

M. Alfred BELLONE, 224, avenue de Saxe, à Lyon ;

M. Auguste BIDAUD, 15, place Morand, à Lyon ;

M. Émile BLANC, 1, rue des Chartreux, à Lyon ;

M. Jean-Louis COLLARDEAU, 11, rue Waldeck-Rousseau, à Lyon

M. André GIMBERT, avenue Gambetta, à la Demi-Lune ;

M. Willy GRABER, 78, rue Vendôme, à Lyon ;

M. Gustave KRESTSCHMAR, 6, rue Barême, à Lyon ;

M. Joseph LAHOUSSE, Ternay par Saint-Symphorien-d'Ozon (Isère) ;

M. Louis MAUGE, 1, impasse d'Ypres, à Lyon ;

M. Édouard MEUNIER, 14, Montée-des-Épies, à Lyon ;

M. François MOINE, 98, boulevard Croix-Rousse, à Lyon ;

M. Claude REYNAUD, 20, quai Saint-Antoine, à Lyon ;

M. Aimé ROCHER, 42, rue Tramassac, à Lyon ;

M. Paul WALTER, 35, rue Pierre-Corneille, à Lyon ;

Mlle Anne DUTEL, 21, rue du Bas-Port, à Lyon ;

Mlle Élise FONCELAS, 230, avenue Jean-Jaurès, à Lyon ;

Mlle THIBAUDET, 30, rue Victor-Hugo, à Lyon.

Présentés par MM. KOETSCHET et FOURNEAU.

M. le Dr Geronimo ANGLI, Casilla de Correo, n° 1885, à Buenos-Ayres ;

M. le Dr Adolfo ELIAS (fils), Santa-Fé 129 4, à Rosario, province de Santa-Fé (Argentine) ;

Présentés par MM. A. BADO et E. GARCIA.

M. Léon BOISSELET, Dr de l'Université de Strasbourg, chef de travaux pratiques à la Faculté des Sciences, présenté par MM. P. Th. MULLER et H. GAULT.

M. Louis SPIESS, administrateur de la Société anonyme Spiess, Danilowiczowska, 16, Varsovie (Pologne), présenté par MM. C. POULENC et E. FOURNEAU.

M. V. VELICH, docteur ès sciences techniques, préparateur de la chaire de mycologie de l'École polytechnique de Prague, Královski Vinohrady, Sumavska, 33, à Prague (Tchécoslovaquie) ;

M. I. F. HRACH, docteur ès sciences techniques, directeur de la brasserie de Protivin (Tchécoslovaquie) ;

M. I. MARUSKA, ingénieur-chimiste, à Vysocany, 73 (Tchécoslovaquie) ;

M. I. SPINKA, ingénieur-chimiste à la Fabrique d'engrais de Kolin n/L (Tchécoslovaquie) ;

M. VIKTORIA, ingénieur-chimiste à la Fabrique de produits chimiques de Slany (Tchécoslovaquie) ;

M. J. MARES, ingénieur-chimiste, directeur de la distillerie de Kralupsy Tchécoslovaquie

M. R. Stanek, ingénieur-chimiste, Skuherského 980, à Prague VII;

M. J. Furnovsky, ingénieur-chimiste à la Fabrique de produits chimiques de Slany (Tchécoslovaquie);

M. F. Zverina, inspecteur du contrôle technique de l'État tchécoslovaque, Resslova I, à Prague II;

M. A. Lehmann, ingénieur-chimiste, Senovázná, 6, à Prague II.

M. A. Snizek, directeur central de la Société anonyme « Medica », à Prague;

Akciova lucebni tovarna, Société anonyme pour la fabrication de produits chimiques, à Pecky na dráze (Tchécoslovaquie).

Association des Étudiants en chimie de l'École polytechnique, Trojanova, 13, à Prague II.

Présentés par MM. E. Votocek et Hanus.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

L'industrie des matières colorantes organiques, 2e édition, t. 1er, de A. Wahl.

Manuel pratique du Savonnier, de P. Wiltner et C. Calmels.

M. le Président salue M. le Dr Smith, professeur à l'Université de Lunde, présent à la séance.

M. le Président informe les membres de la Société que l'inauguration du médaillon Gerhardt et la remise officielle à l'Institut chimique de Strasbourg des sommes recueillies jusqu'ici pour la Fondation Gerhardt auront lieu à Strasbourg le 5 juillet prochain, c'est-à-dire le même jour que l'inauguration du monument Wurtz.

Sur l'électro-analyse rapide.

Dans une causerie pleine de clarté et d'intérêt, M. Lassieur expose les principes de l'électro-analyse rapide; il indique les différents procédés employés et présente un appareil, mis au point par lui, pour l'exécution facile des dosages électrolytiques par cette méthode, appelée à se développer de plus en plus.

Les éthers acryliques.

M. Ch. Moureu, en commun avec MM. M. Murat et L. Tampier, a préparé les éthers acryliques en éthérifiant l'acide par les différents alcools avec SO^4H^2 comme adjuvant. Il décrit les propriétés les plus intéressantes de ces composés.

Sur l'acide pervanadique.

M. Auger a étudié l'action de l'eau oxygénée sur les oxydes et sels de vanadium.

En solution neutre, il y a formation d'acide pervanadique, qui se détruit rapidement, de sorte qu'au bout de peu de temps toute l'eau oxygénée est catalysée et le vanadium est ramené à l'état vanadique, avec une faible proportion d'acide hypovanadique. En solution acide, et suivant le degré de concentration des ions H+, il y a formation de sels de vanadyle en quantité croissante, et avec H+ environ 5*n*, la réduction est totale.

Ces phénomènes ressemblent beaucoup à ceux qu'on observe dans l'action de H^2O^2 sur les solutions plus ou moins acides de CrO^3.

Sur le dosage de la terpine.

M. V. Boulez, par une lettre adressée au bureau de la Société, élève une réclamation de priorité au sujet d'un mémoire de MM. O. Fernandez et H. Luengo (*Ann. Soc. Esp. Ph. Ch.*, 1920, t. **18**, p. 158) relatif au dosage de la terpine. Ces auteurs éthérifient les 2OH de la terpine en opérant en solvant neutre (essence de térébenthine) au moyen de l'anhydride acétique.

M. Boulez a déjà indiqué cette méthode (*Bull. Soc. chim. du Nord de la France*, 1907, p. 184).

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 20 MAI 1921.

Présidence de M. Sisley, *président.*

Causerie de M. P. Job sur la théorie des ions. M. Job, par un choix judicieux d'exemples, a montré comment la théorie des ions pouvait être considérée comme « un langage suggestif » pour expliquer un grand nombre de phénomènes physico-chimiques. Cette causerie a été vivement appréciée de l'auditoire.

Société Chimique de France. — Section de Strasbourg.

SÉANCE DU 25 FÉVRIER 1921.

Présidence de M. MULLER.

M. WELTER a présenté les appareils employés dans les méthodes de Pregl et indiqué le principe de ces méthodes : dosage du carbone et de l'hydrogène (micro-Liebig); dosage de l'azote : (micro-Dumas et micro-Kjeldahl); dosage des halogènes et du soufre par combustion dans un courant d'oxygène en présence de platine, les produits de la combustion étant ensuite retenus par une solution de carbonate et de bisulfite de soude.

Dosage des groupes méthoxyle et éthoxyle ainsi que du groupe méthyle lié à l'azote, d'après la méthode de Zeisel. Il a enfin montré les avantages de ces méthodes : rapidité, précision, sécurité dans les dosages du soufre et des halogènes, tous ces dosages n'exigeant que 3 à 5 mgr. de matière.

MM. GAULT et WEICK exposent les résultats qu'ils ont obtenus depuis leur dernière communication au cours de leurs recherches sur l'éther phénylpyruvique. Outre les deux formes déjà décrites qui possèdent un caractère énolique, il existe une troisième forme de caractère cétonique. Les trois isomères peuvent être transformés l'un dans l'autre par différentes méthodes. L'action du brome sur les formes énoliques a permis en particulier d'isoler le dérivé dibromé d'addition. Les chlorures d'acide ont fourni d'autre part les réactions caractéristiques de l'oxhydrile énolique, tandis que l'ammoniac et la diéthylamine donnent lieu à des réactions plus complexes.

M. HACKSPILL décrit son appareil continu pour la préparation des chlorures liquides qui lui a permis pendant la guerre de fabriquer de centaines de tonnes de chlorure stannique dans les usines du Matériel chimique et qui a été breveté au nom de l'Etat sous le n° 88863.

MM. LABORDE et TRAXAILLI ont recherché, dans les vins :

1° La cause de la diminution de l'acidité totale ;

2° les variations de la diminution de l'acide malique ;

3° les relations entre la diminution de l'acide malique et l'augmentation de l'acide lactique.

Pour vérifier le premier point, ils ont dosé l'acidité totale dans plusieurs vins de Saumur. Chacun des échantillons ayant servi à ce dosage a été divisé en trois parts : la première a été ensemencée avec une culture de *bacillus malolacticus* ; la seconde a été stérilisée ; la troisième a servi de témoin.

Un an après, l'acidité totale a été de nouveau déterminée. Les auteurs ont constaté : dans les vins ensemencés l'acidité totale a diminué entre 24 et 38 0/0, dans les vins stérilisés l'acidité a diminué de 21 à 34 0/0. L'influence microbienne est donc établie.

En ce qui concerne l'acide malique, ils ont dosé ce dernier dans des vins dont l'âge variait entre sept mois et vingt-sept ans et ils ont constaté une diminution progressive de cet acide pendant le vieillissement.

Opérant de même pour l'acide lactique et sur les mêmes échantillons que ceux ayant servi au dosage de l'acide malique, ils ont constaté que les proportions d'acide lactique s'accroissent avec le vieillissement.

De ces expériences, il résulte donc que :

1° La désacidification des vins de Saumur dépend pour une part de l'action microbienne ;

2° l'acide malique diminue en quantité dans les vins blancs de Saumur pendant le vieillissement tandis que l'acide lactique augmente dans ces mêmes conditions.

M. Cornec montre que le nombre de nappes du liquidus d'un système ternaire peut être supérieur au nombre d'espèces chimiques susceptibles de se séparer du liquide par refroidissement. Il examine spécialement le système H^2O-CrO^3-K^2O.

Renouvellement du bureau :

Le Bureau pour l'année 1921 est ainsi constitué :

Président : M. Laborde ;
Secrétaire : M. Volmar ;
Secrétaire-adjoint : M. Lobstein.

Société chimique de France. — Section de Strasbourg.

SÉANCE DU 27 MAI 1921.

Présidence de M. LABORDE, *président.*

M. le professeur SORENSEN, directeur du laboratoire de Carlsberg (Copenhague), est venu faire, sous la présidence de M. le Commissaire Général de la République en Alsace-Lorraine qui s'y était fait officiellement représenter, une conférence sur l'*albumine de l'œuf.*

Son exposé clair et précis, agrémenté de nombreuses projections a été particulièrement apprécié par un auditoire nombreux de membres de l'Université, de chimistes et de biologistes qui avaient tenu à venir manifester leur sympathie au grand ami de la France qu'est M. Sörensen.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 51. — Sur les nouvelles données dans la Thermochimie, par M. Wojciech SWIETOSLASWKI.

(9.5.1921).

Dans ces derniers temps, différents auteurs ont déterminé la chaleur de dissociation des molécules H^2, Cl^2, Br^2 et I^2 en atomes isolés. Nommément, J. Franck, P. Kipping, Thea. Krüger (1) ont déterminé la chaleur de dissociation de l'hydrogène : $H^2 = 2H$ ..... —81, 3 cal. ; G. Starck et M. Bodenstein (2) la dissociation du chlore — 106 cal. ; M. Bodenstein (3) celle du brome — 46 cal. et Nernst (4) a donné la chaleur de dissociation

(1) *Verh. d. deut. phys. Gesel*, 1919, t. 21, p. 729.
(2) *Zeit. f. Elektr.*, 1910, t. 16, p. 961.
(3) *Zeit. f. Elektr.*, 1916, t. 22, p. 317.
(4) *Grundlagen des neuen Wärmetheorems*, 1918, p. 122.

de l'iode — 36 cal.. Vers la fin de 1919, K. Fajans (1) a publié plusieurs articles calculant la chaleur de dissociation du diamant sur les atomes isolés. La valeur la plus probable est :

$$\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\right) = C_{at} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 287 \text{ Cal.}$$

Toutes les valeurs sont exprimées en grandes calories.

Ces nouvelles données dans la thermochimie permirent à K. Fajans de calculer la chaleur de formation des liaisons (C—C) = 137, 5 cal. (C—H) = 117, 0 cal. et celles de la formation des hydrocarbures.

Quoique toutes les grandeurs citées ne soient pas suffisamment précises, je crois que quelques conséquences ultérieures peuvent en être déduites en les combinant avec les équations de combustion, que j'ai publiées (2) en 1908-1910 et qui sont définitivement exprimées dans une publication du *Bull. internat. de l'Acad. des Sciences de Cracovie* en 1910.

En effet, si nous analysons les équations thermochimiques de combustion des substances les plus simples : H^2, CH^4, C^2H^6, NH^3, CS^2, H^2S, CH^3Cl, CH^3Br, CH^3I, et une des amines, par exemple : $C^7H^{15}NH^2$, il est facile de prouver que la chaleur de formation d'une liaison (C—X) où X signifie H, C, Cl, Br, I, O, S, N, est égale à la chaleur de formation de la liaison (H-X) plus une constante inconnue ε, plus une valeur connue a, dont la grandeur se trouve dans les limites de —3 jusqu'à 15 cal.

Voici les équations, contenant tous ces rapports (3).

$(C-I) = (H-I) + \varepsilon - 3$	(1)	$(C-N) = (H-N) + \varepsilon$	(5)
$(C-Br) = (H-Br) + \varepsilon - 3$	(2)	$(C-S) = (H-S) + \varepsilon + 2$	(6)
$(C-Cl) = (H-Cl) + \varepsilon$	(3)	$(C-O) = (H-O) + \varepsilon + 5$	(7)
$(C-C) = (H-C) + \varepsilon$	(4)	$(C-H) = (H-H) + \varepsilon + 15$	(8)

Généralement : $(C-X) = (H-X) + \varepsilon + a$.

Les nouvelles données numériques citées ci-dessus peuvent être utilisées maintenant pour exprimer la valeur de notre cons-

(1) *Zeit. f. physik*, 1919, t. 1 p. 106.

(2) *Zeit. phys. chem.*, 1909, t. 65, p. 513; t. 67, p. 78; 1910, t. 77, p. 49. *Bull intern. de l'Acad. des Sc. de Cracovie*, 1910, p. 960.

(3) *Bull. intern. de l'Acad. des sciences de Cracovie*, 1910, p. 961.

tante inconnue ε en calories. En effet, en résolvant les équations (4) et (8) nous obtenons :

$$\begin{array}{l} (C-C) = 137,5 \\ (C-H) = 117,0 \\ \hline \varepsilon = 20,5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} (C-H) = \quad 117,0 \\ (H-H) + 15 = 81,3 + 15 \\ \hline \varepsilon = 20,7 \end{array}$$

ou en moyenne : $\varepsilon = 20,6$.

En combinant les mesures thermochimiques intermédiaires avec les valeurs de la chaleur de dissociation des molécules H^2, Cl^2, Br^2 et I^2 nous déterminons la chaleur de formation des liaisons : (H—Cl) = 115,6 cal. (H—Br) = 72,0 cal., (H—I) = 52,6 cal., et par combinaison avec les équations (1), (2), (3) nous avons les valeurs suivantes : (C—Cl) = 136, 3 cal., (C—Br) = 89, 7 cal., (C—I) = 70,8 cal.

Ces données conduisent à une conséquence très intéressante. Nommément, il est facile d'observer que la chaleur de formation d'une liaison quelconque (C—X) ou (H—X) est une grandeur additive, composée de deux valeurs : de la « part » de chaleur produite par l'atome (C-) ou (H-) *et de celle* d'un des atomes suivants : (C-), (Cl-), (Br-), (I-) ou (H-).

En effet, en divisant la chaleur de formation de la liaison (C—C) par 2, nous obtenons « la part » de chaleur produite par un atome du carbone ; c'est-à-dire : (C-) = 68,8 cal. Les parts de chaleur produites par les autres atomes peuvent être calculées facilement :

$$\begin{aligned} (H-) &= 117,0 - 68,8 = 48,2 \text{ Cal.} \\ (Cl-) &= 115,6 - 48,2 = 67,4 \text{ Cal.} \\ (Br-) &= 72,0 - 48,2 = 23,8 \text{ Cal.} \\ (I-) &= 52,6 - 48,2 = 4,4 \text{ Cal.} \end{aligned}$$

La valeur de formation d'une liaison peut être calculée de la manière suivante :

$$\begin{aligned} (C-Cl) &= (C-) + (Cl-) = 136,2 \text{ Cal. (obtenue ci-devant } 136,3) \\ (C-Br) &= (C-) + (Br-) = 92,6 \text{ » (» » } 89,7) \\ (C-I) &= (C-) + (I-) = 73,2 \text{ » (» » } 70,3) \end{aligned}$$

La concordance obtenue est assez satisfaisante.

Il est intéressant de remarquer que ces calculs simples peuvent être répétés dans *certains cas* dans la thermochimie des composés anorganiques. On s'en rendra parfaitement compte par le calcul

suivant. Les mesures immédiates de la chaleur de formation des sels :

$K + 1/2\ Cl^2 = KCl + 105,6$ Cal.	$Na + 1/2\ Cl^2 = NaCl + 97,7$ Cal.
$K + 1/2\ Br^2 = KBr + 95,3$ »	$Na + 1/2\ Br^2 = NaBr + 85,7$ »
$K + 1/2\ I^2 = KI + 80,1$ »	$Na + 1/2\ I^2 = NaI + 69,1$ »

unies avec les valeurs de la chaleur de dissociation des molécules Cl^2, Br^2, I^2, nous donnent la chaleur produite par K et Na dans les réactions citées. Par exemple : $(K-) = 105,6 + 0,5.106 - 67,4 = 91,4$. cal. De même manière on obtient : 94,5; 93,7 pour le potassium et 83,3; 84,9; et 82,7 pour le sodium. La concordance est aussi satisfaisante.

Il est intéressant de noter, que la chaleur produite par l'atome formant une liaison (X—Y) n'est pas toujours égale à la chaleur développée dans la réaction de formation d'un corps simple (X—X). Voici les données mises en regard :

	Liaison (X — X).	Liaison (X — Y).
(C —)	68,8	68,8
(H —)	40,6	48,2
(Cl —)	53,0	67,4
(Br —)	23,0	23,8
(I —)	18,0	4,4

Il est facile de remarquer que la régularité observée existe dans tous les cas où la grandeur ε reste constante, c'est-à-dire, que les mêmes rapports pourraient être constatés si la chaleur de dissociation des molécules O^2, N^2, et S^8 était connue.

(Varsovie, Institut polytechnique, Laboratoire de Chimie physique).

N° 52. — Sur le rapport des densités du liquide et de la vapeur, par M. Wojciech SWIETOSLAWSKI.

(9.5.1921)

L'hypothèse de van der Waals sur les états correspondants, contient elle-même la thèse que les rapports des densités du liquide d_e et de la vapeur saturée d_v doivent rester constants pour tous les liquides à la température relative $\tau = \frac{T}{T_c}$ constante : $\frac{d_e}{d_v} = K = f(\tau)$.

Quoique cette conséquence fut, je crois bien, évidemment connue par les physiciens, on n'a nulle part utilisé cette constante

caractéristique. La valeur K joue, en effet, un rôle important dans tous les cas où le système vapeur liquide est examiné.

Ce court mémoire a pour but de donner une revue des valeurs de K calculées d'après les données expérimentales de S. Young (1) et des autres auteurs pour une série des substances et de montrer dans quelle direction peuvent être utilisés les résultats obtenus.

Les tableaux I, II, III et IV contiennent les valeurs de lg^{10} K pour une des séries liquides non associés.

TABLEAU I

τ	C^6H^5F	C^6H^5Cl	C^6H^5Br	C^6H^5I	$(C^2H^5)^2O$	$SnCl^4$	lg K	K
0,50	(3,79)	(3,68)	(3,83	(3,66)	—	(4,00)	3,79	6240
0,55	(3,23)	(3,19)	(3,24)	(3,[illegible])	—	(3,28)	3,21	1760
0,60	(2,77)	(2,79)	(2,75)	(2,75)	2,76	(2,79)	2,77	596
0,65	2,38	2,38	2,37	2,37	2,38	2,38	2,38	243
0,70	2,03	2,05	2,05	2,06	2,06	2,06	2,05	114
0,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,78	1,78	1,76	58,2
0,80	1,48	1,50	1,50	—	1,50	1,49	1,49	31,3
0,85	1,23	1,26	—	—	1,25	1,24	1,24	17,6
0,90	1,01	—	—	—	1,00	—	1,01	10,1
0,95	0,73	—	—	—	0,72	—	0,73	5,4
1.00	0,00	—	—	—	0,00	—	0,00	0,00

La colonne avant-dernière du tableau I contient les valeurs moyennes de lg^{10} K, et la dernière les valeurs K elles-mêmes.

TABLEAU II

τ	$n.C^5H^{12}$	$n.C^6H^{14}$	$n.C^7H^{16}$	$n.C^8H^{18}$	$i.C^5H^{12}$	$i.C^6H^{14}$	$i.C^8H^{18}$	C^6H^6	C^6H^{12}
0,50	—	—	(4,10)	—	—	—	—	(3,72)	(3,71)
0,55	—	(3,31)	(3,47)	(3,54)	—	(3,28)	(3,57)	(3,08)	(3,16)
0,60	(2,75)	(2,82)	(2,97)	(3,04)	(2,68)	(2,75)	(2,95)	(2,68)	(2,69)
0,65	2,36	2,44	2,51	(2,61)	2,33	2,36	2,53	2,34	2,30
0,70	1,98	2,08	2,13	2,20	1,99	2,01	2,16	2,00	2,01
0,75	1,74	1,80	1,84	1,89	1,73	1,74	1,85	1,73	1,72
0,80	1,48	1,51	1,57	1,62	1,43	1,48	1,57	1,45	1,45
0,85	1,24	1,27	1,32	1,33	1,21	1,24	1,32	1,22	1,21
0,90	0,99	1,00	1,05	1,06	0,97	0,98	1,04	0,99	0,98
0,95	0,72	0,72	0,74	0,74	0,69	0,72	0,77	0,70	0,71
1.00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

(1) S. YOUNG, Dublin, *Proc.*, 1910, t. **12**, p. 374.

TABLEAU III

τ	$HCOOCH^3$	$HCOOC^2H^5$	$HCOOC^3H^7$	CH^3COOCH^3	$CH^3COOC^2H^5$	$CH^3COOC^3H^7$
0,55	(3,30)	(3,34)	(3,42)	(3,37)	(3,57)	(3,47)
0,60	(2,77)	(2,86)	(2,90)	(2,93)	(3,04)	(3,03)
0,65	2,38	2,47	2,50	2,52	2,60	2,63
0,70	2,06	2,11	2,14	2,18	2,19	2,23
0,75	1,77	1,81	1,83	1,85	1,87	1,90
0,80	1,51	1,53	1,54	1,57	1,60	1,63
0,85	1,24	1,27	1,27	1,31	1,33	1,35
0,90	1,00	1,02	1,03	1,04	1,04	1,07
0,95	0,73	0,74	0,74	0,76	0,74	0,78
1.00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Les données des tableaux II et III montrent que lgK augmente en raison du poids moléculaire de la substance. Les isomères possèdent en général les valeurs plus basses de lgK, que les substances possédant une chaine normale. L'influence de la constitution et de la grandeur de la molécule est bien remarquable dans la série des éthers. Les nombres des tableaux III et IV rendent une explication spéciale superflue.

TABLEAU IV

τ	$C^2H^5COOCH^3$	$C^2H^5COOC^2H^5$	$i.C^3H^7COOCH^3$	$C^3H^7COOCH^3$
0,55	(3,48)	(3,51)	(3,43)	(3,60)
0,60	(2,97)	(3,05)	(2,95)	(3,04)
0,65	2,52	2,63	(2,54)	2,60
0,70	2,17	2,22	2,17	2,21
0,75	1,85	1,90	1,87	1,90
0,80	1,57	1,61	1,57	1,61
0,85	1,30	1,34	1,31	1,33
0,90	1.03	1,04	1,03	1,04
0,95	0,74	0,76	0,74	0,76
1.00	0,00	0,00	0,00	0,00

TABLEAU V

τ	lgK	CCl^4	C^2H^2	CO^2	N^2O	O^2	A
0,50	3,79	3,63	—	—	—	3,03	—
0,55	3,24	3,09	—	—	—	2,64	—
0,60	2,77	2,65	—	—	—	2,26	—
0,65	2,38	2,27	—	—	—	1,97	—
0,70	2,05	1,96	—	—	—	1,70	—
0,75	1,76	1,70	—	—	—	1,48	—
0,80	1,49	1,44	1,40	—	—	1,28	—
0,85	1,24	1,20	1,19	—	—	1,07	—
0,90	1,01	0,96	0,96	0,97	0,95	0,86	0,86
0,95	0,73	0,70	0,70	0,70	0,68	0,64	0,63
1.00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Le tableau V contient les données calculées d'après S. Young (1) (CCl^4), Mathias (2) (C^2H^2), Villard (3) (N^2O), Amagat (4) (CO^2), Mathias et Kammerlingh Onnes (5) (O^2) et Crommelin (6) (A) pour les liquides volatifs et pour les gaz liquéfiés. La première colonne contient les valeurs moyennes de lgK citées dans le tableau I. Une comparaison de cette grandeur avec celles des gaz liquéfiés fait voir que lgK (et K) diminue en passant aux substances contenant un petit nombre des atomes dans la molécule.

LES LIQUIDES ASSOCIÉS.

En examinant le rapport :

$$K_A = \frac{d_e'}{d_v'}, \qquad (1)$$

où d_e' et d_v' signifient les densités du liquide associé et de la vapeur de ce liquide, nous obtenons dans tous les cas une augmentation importante de cette valeur. Le tableau VI contient une série d'exemples qui rendent superflue une explication spéciale.

(1) S. YOUNG, Dublin, *Proc.* 1910, t. **12**, p. 374.
(2) MATHIAS, *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 1102.
(3) VILLARD, *C. R.*, 1894, t. **118**, p. 1096.
(4) AMAGAT, *C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1093.
(5) MATHIAS, KAMMERLING ONNES, *Comm. phys. Lab. Leiden*, 1911, n° 117.
(6) CROMMELIN, *Comm. phys. Lab. Leiden*, 1910, n° 115, p. 118.

TABLEAU VI

τ	lgK	CH^3OH	C^2H^5OH	C^3H^7OH	CH^3CO^2H	H^2O
0,50	3,79	—	—	—	3,92	4,00
0,55	3,24	3,93	4,08	—	3,45	3,50
0,60	2,77	3,35	3,47	3,43	2,97	2,98
0,65	2,38	2,84	2,97	2,86	2,55	2,59
0,70	2,05	2,42	2,52	2,46	2,17	2,23
0,75	1,76	2,10	2,12	2,07	1,87	1,92
0,80	1,49	1,77	1,75	1,73	1,57	—
0,85	1,24	1,46	1,44	1,42	1,30	—
0,90	1,01	1,17	1,15	1,11	1,04	—
0,95	0,73	0,85	0,81	0,79	0,73	—
1.00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	—

En examinant le rapport $K = \frac{d_e}{d_v}$ au point de vue de l'équilibre établi dans le système liquide-vapeur, nous pouvons considérer que ce rapport correspond au rapport des quantités des molécules à l'état liquide et gazeux :

$$K = \frac{\text{la quantité des molécules à l'état liquide pour 1 cm}^3}{\text{la quantité des molécules à l'état gazeux pour 1 cm}^3}$$

Mais les conditions changent quand nous examinons un liquide associé. En général nous pouvons supposer :

$$K_A = \frac{y.b}{d_v'}$$

où y signifie la quantité des molécules non associées exprimée en grammes pour 1 cc., b une grandeur inconnue, qui peut être en général : $b \gtreqless 1$. Si nous supposons que $b = 1$, nous avons :

$$y = K_A d_v$$

Mais suivant l'équation (I) nous avons :

$$d_v' = \frac{d_e'}{K_A}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{y}{d_e'} = \frac{K}{K_A}$$

ou définitivement :

$$y\,0/0 = \frac{100\,y}{d_e'} = \frac{100\,K}{K_A}$$

La grandeur y 0/0 peut être nommée « le degré de désassociation » du liquide, elle est égale au rapport de la grandeur $K = \frac{d_c}{d_v}$, correspondant au liquide non associé, et de celle : $K_A = \frac{d_c}{d_v'}$ obtenue pour le liquide associé à la température constante : $\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{T'}{T_c'}$.

La table VII contient les grandeurs du degré de désassociation y 0/0, obtenu en supposant $b = 1$.

TABLEAU VII

τ	CH^3OH pour cent.	C^2H^5OH pour cent.	C^3H^7OH pour cent.	H^2O pour cent.
0,55	20,5	14,5	—	55,0
0,60	24,4	20,0	21,9	61,7
0,65	34,7	25,8	33,2	61,7
0,70	42,7	33,9	39,0	66,1
0,75	45,8	43,7	49,0	69,2
0,80	52,5	55,0	57,6	—
0,85	60,3	63,1	66,1	—
0,90	69,2	72,5	79,5	—
0,95	75,9	83,2	87,1	—
1.00	100,0	100,0	100,0	—

Il est intéressant, que le degré de désassociation y peut être considéré dans le cas des alcools méthylique et propylique comme une fonction linéaire de la température :

$$y = 135\tau - 53{,}8 \qquad \text{pour } CH^3OH$$
$$y = 183\tau - 87{,}6 \qquad \text{pour } C^3H^7OH.$$

L'alcool éthylique et l'eau changent le degré de désassociation d'une autre manière.

Il est possible de comparer la valeur y avec le degré de l'association X examiné par Ramsay (1). Nommément, ces deux grandeurs sont liées par la relation :

$$X = \frac{100n}{100(n-1)y},$$

(1) RAMSAY, *Zeit. fur phys. chem.*, 1894, t. 15, p. 115.

où n signifie la quantité des molécules ordinaires A composant une molécule associée A_n. Si nous supposons $n = 3$ pour l'eau et $n = 2$ pour l'alcool éthylique nous obtenons une concordance assez satisfaisante.

TABLEAU VIII

Éthylalcool.			Eau.		
$t°$	X (calculé, $n=2$)	X (suivant *Ramsay*)	$t°$	X (calculé, $n=3$)	X (suivant *Ramsay*)
20	1,72	1,65	40	1,48	1,58
40	1,67	1,59	60	1,53	1,52
60	1,60	1,52	80	1,13	1,46
80	1,54	1,46	100	1,48	1,41
100	1,45	1,39	120	1,22	1,35
120	1,37	1,33	140	1,20	1,29
140	1,29	1,27			
160	1,24	1,21			
180	1,19	1,15			
200	1,13	1,09			
210	1,09	1,06			

Il est bien clair, que les résultats obtenus peuvent être considérés comme une solution approchée de la question de l'association des liquides. Une solution complète sera possible, si la grandeur b dans l'équation :

$$K = \frac{y \cdot b}{d_v'}$$

était reconnue. Dans un prochain article, je reprendrai cette question.

LA VALEUR K ET LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES LIQUIDES.

La valeur $K = \frac{d_e}{d_v}$ joue un rôle important dans tous les cas ou on examine l'équilibre du système liquide-vapeur. Nous allons considérer plusieurs exemples, qui feront voir l'importance de cette relation.

I. La tension superficielle, déterminée par l'équation :

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 h d_e$$

est liée avec une diminution $\Delta f = f - f'$ de la tension de la

vapeur au-dessus de la surface horizontale et concave, formée par le ménisque dans le tube capillaire du rayon r. Nommément :

$$\Delta f = h \cdot d_v$$

ou :

$$\frac{2\pi r \gamma}{\Delta f} = \frac{\pi r^2 h d_e}{h d_v}$$

$$\frac{2\gamma}{r \Delta f} = K$$

Mais $K = \text{const}$, si $\tau = \frac{T}{T_c} = \text{const.}$, c'est-à-dire :

$$\frac{2\gamma}{r \Delta f} = f(\tau),$$

où la valeur du rapport cité ne dépend pas des propriétés individuelles des liquides.

2. La pression osmotique (examinée dans un schéma, cité souvent dans les cours de chimie physique) divisée par la diminution de la tension de la vapeur $\Delta f = f - f'$ est égale :

$$\frac{P}{\Delta f} = \frac{h d_e}{h d_v} = K,$$

c'est-à-dire que :

$$\frac{P}{\Delta f} = f(\tau),$$

le rapport $\frac{P}{\Delta f}$ reste constant pour tous les liquides, si la température relative τ reste constante.

Par exemple la diminution de la tension de la vapeur Δf d'une solution de $2^{gr},47$ de benzoate d'éthyl dans 100 gr. de benzène est égale:

$$\Delta f = 9^{mm},26 \quad K = 298,1, \quad (t = 80^\circ), \quad P = \frac{298,1 \cdot 9,26}{760} = 3,63 \text{ atm.}$$

Tandis que Nernst, obtient dans ses calculs 3,63 et 3,76 atm.

3. La constante de la règle de Trouton peut être déterminée en employant l'équation donnée par la thermodynamique.

$$W_{mol} = RT \ln \frac{v_v}{v_e} = 2,303\, RT \lg K,$$

car :

$$\frac{v_v}{v_e} = \frac{d_e}{d_v} = K.$$

Pour les liquides contenant plus d'un atome dans la molécule l'équation change :

$$W_{mol} = 2,303\, a.\, RT \lg K$$

où a est la plupart égale à 1,87. La température relative d'ébullition τ de la plupart des liquides sous la pression d'une atmosphère est égale $\tau = 0,65$. Mais lgK, à la température $\tau = 0,65$, est égal (tableau I)

$$\lg K = 2,38,$$

Enfin : $R = 2$ cal., et :

$$\frac{W_{mol}}{T} = 1,87 \,.\, 2,303 \,.\, 2,38 \,.\, 2 = 20,4 = const.$$

Tandis que la constante de Trouton, pour les liquides non associés, change dans les limites 20,0—21,0.

4. Il est facile de voir que les mêmes considérations nous amènent à l'équation :

$$\frac{E}{MT} = f(\tau),$$

où E est la constante de l'augmentation moléculaire d'ébullition, M le poids moléculaire du dissolvant, T la température absolue d'ébullition.

Varsovie, Institut polytechnique, Laboratoire de Chimie physique.

N° 53. — Sur une nouvelle constante caractérisant le système vapeur-liquide; par M. Wojciech SWIETOSLAWSKI.

(9.5.1921.)

Dans l'article précédent je fais connaître le rôle que joue le rapport des densités du liquide d_e et de la vapeur d_v. Nommément, la relation :

$$K = \frac{d_e}{d_v}$$

est une fonction de la température relative $\tau = \frac{T}{T_c}$ et ne dépend pas en première approximation de propriétés individuelles du liquide, c'est-à-dire :

$$K = f(\tau).$$

Ensuite des calculs ultérieurs j'ai remarqué que l'expression :

$$\frac{d_e^2}{T \lg K} = B$$

reste constante dans les larges limites des températures relatives $\tau = 0,55$ jusqu'à $\tau = 0,95$. Cette intéressante observation est constatée dans tous les cas où on examine les liquides non associés, mais la constance de la grandeur B disparait quand le liquide est

associé. Dans ce cas on observe une remarquable augmentation continuelle de l'expression examinée.

Les tables ci-dessous contiennent les valeurs numériques : $B = \frac{d_c^2}{T \lg K}$ et relatives : $C = \frac{100\,B}{B_{min.}}$. Ces grandeurs nous font voir de quelle manière change B en suite d'augmentation de la température relative τ.

TABLEAU I

τ	C^6H^5F		C^6H^5Cl		C^6H^5Br		C^6H^5I	
	B	C	B	C	B	C	B	C
0,50	$0,0^2104$	104	$0,0^2101$	110	$0,0^2161$	103	$0,0^2220$	103
0,55	101	101	$0,0^399$	108	165	106	219	103
0,60	101	101	98	106	163	104	219	103
0,65	101	101	97	105	163	104	217	102
0,70	100	100	96	104	161	103	215	101
0,75	100	100	96	104	160	102	213	100
0,80	100	100	94	102	156	100	—	—
0,85	101	101	92	100	—	—	—	—
0,90	100	100	—	—	—	—	—	—
0,95	102	102	—	—	—	—	—	—
	$0,0^2101$	±1,0 %	$0,0^396$	±4,5 %	$0,0^2161$	±3,1 %	$0,0^2217$	±2,0 %

TABLEAU II

τ	$(C^2H^5)^2O$		$SnCl^4$		C^6H^6		C^6H^{12}	
	B	C	B	C	B	C	B	C
0,50	—	—	$0,0^2425$	104	$0,0^3766$	105	$0,0^3608$	102
0,55	—	—	433	106	776	107	612	103
0,60	$0,0^3685$	106	428	104	764	105	618	104
0,65	677	104	426	103	757	104	613	103
0,70	670	103	424	103	753	104	608	102
0,75	662	102	421	103	742	102	605	102
0,80	658	101	416	101	730	101	598	101
0,85	652	100	410	100	725	100	594	100
0,90	649	100	412	100	728	100	596	100
0,95	670	103	—	—	750	103	600	101
	$0,0^3664$	±2,4 %	$0,0^2422$	±2,7 %	$0,0^3749$	±3,1 %	$0,0^3605$	±1,8 %

TABLEAU III

τ	$n.C^5H^{12}$		$n.C^6H^{14}$		$n.C^7H^{16}$		$n.C^8H^{18}$	
	B	C	B	C	B	C	B	C
0,50	—	—	—	—	$0,0^3442$	100	—	—
0,55	—	—	$0,0^3480$	102	449	102	$0,0^3425$	102
0,60	$0,0^3524$	104	490	104	448	102	419	101
0,65	523	103	487	103	451	102	420	101
0,70	518	102	478	101	450	102	422	101
0,75	513	102	478	101	448	102	422	101
0,80	509	101	475	101	448	101	419	101
0,85	505	100	472	100	441	100	416	100
0,90	509	101	474	100	443	100	417	100
0,95	535	106	490	104	454	102	430	103
	$0,0^3517$	±2,9 %	$0,0^3480$	±1,8 %	$0,0^3447$	±1,3 %	$0,0^3421$	±1,1 %

TABLEAU IV

τ	$i.C^5H^{12}$		$i.C^6H^{14}$		$i.C^8H^{18}$		CCl^4	
	B	C	B	C	B	C	B	C
0,50	—	—	—	—	—	—	$0,0^2260$	105
0,55	—	—	$0,0^3524$	103	$0,0^3438$	100	262	106
0,60	$0,0^3543$	103	522	103	436	100	259	105
0,65	540	103	520	103	449	103	258	105
0,70	537	102	515	102	450	103	256	104
0,75	531	103	513	102	450	103	254	103
0,80	529	101	510	101	446	102	252	102
0,85	526	100	505	100	444	102	250	101
0,90	526	100	514	102	444	102	247	100
0,95	542	103	530	105	457	105	253	102
	$0,0^3535$	±1,8 %	$0,0^3518$	±2,3 %	$0,0^3446$	±2,2 %	$0,0^2256$	±3,3 %

TABLEAU V

τ	$HCOOCH^3$		$HCOOC^2H^5$		$HCOOC^3H^7$	
	B	C	B	C	B	C
0,50	—	—	—	—	$0,0^3796$	102
0,55	$0,0^2117$	105	$0,0^3940$	103	805	103
0,60	116	101	947	104	810	103
0,65	116	104	940	103	807	103
0,70	115	104	935	103	804	102
0,75	113	103	927	102	797	102
0,80	113	103	922	101	791	101
0,85	112	101	923	102	782	100
0,90	111	100	909	100	798	102
0,95	113	103	918	101	799	102
	$0,0^2114$	± 3,0 %	$0,0^3929$	± 2,1 %	$0,0^3798$	± 2,0 %

TABLEAU VI

τ	CH^3COOCH^3		$CH^3COOC^2H^5$		$CH^3COOC^3H^7$	
	B	C	B	C	B	C
0,50	—	—	—	—	$0,0^3696$	100
0,55	$0,0^3966$	105	$0,0^3802$	102	732	105
0,60	944	103	807	103	736	106
0,65	946	103	812	103	712	102
0,70	943	103	809	103	711	102
0,75	936	102	802	102	707	102
0,80	930	101	800	102	701	101
0,85	917	100	796	101	697	100
0,90	918	100	787	100	696	100
0,95	924	101	810	103	711	102
	$0,0^3925$	± 2,0 %	$0,0^3802$	± 2,1 %	$0,0^3710$	± 2,0 %

TABLEAU VII

τ	$C^2H^5COOCH^3$		$C^2H^5COOC^2H^5$		$C^3H^7COOCH^3$		$i.C^3H^7COOCH^3$	
	B	C	B	C	B	C	B	C
0,50	$0,0^3810$	100	$0,0^3715$	102	—	—	$0,0^3739$	103
0,55	823	102	736	105	$0,0^3708$	100	757	105
0,60	824	102	720	102	720	102	759	105
0,65	828	103	723	103	728	103	756	105
0,70	824	102	720	102	727	103	752	104
0,75	818	101	717	102	722	102	745	103
0,80	812	101	711	101	718	101	739	103
0,85	807	100	707	100	712	101	736	102
0,90	806	100	704	100	711	100	720	100
0,95	856	106	726	103	733	103	758	105
	$0,0^3821$	±1,7 %	$0,0^3718$	±2,0 %	$0,0^3720$	±1,6 %	$0,0^3746$	±3,5 %

TABLEAU VIII

τ	O^2		C^2H^2	
	B	C	B	C
0,40	$0,0^2633$	115	—	—
0,45	633	115	—	—
0,50	630	115	—	—
0,55	625	114	—	—
0,60	615	111	—	—
0,65	602	109	—	—
0,70	590	107	—	—
0,75	577	105	—	—
0,80	566	103	$0,0^3782$	101
0,85	557	101	778	101
0,90	550	100	773	100
0,95	603	110	795	103
	$0,0^2598$	±8,8 %	$0,0^3782$	±1,2 %

Les données citées ci-dessus montrent que la valeur B change en effet dans les limites bien étroites, qui ne surpassent pas en moyenne ± 2,3 0/0; en même temps on observe un changement graduel de cette grandeur, en formant un *maximum* aux températures $\tau = 0,60$ ou $\tau = 0,65$ et un *minimum* aux limites des températures $\tau = 0,85$ ou $\tau = 0,90$. Exception faite pour l'oxygène dont les déviations deviennent beaucoup plus importantes.

En examinant les liquides associés, nous pouvons observer que la valeur B augmente continuellement de la température la plus basse jusqu'à la température critique. On n'observe nulle part un minimum ou un maximum. L'augmentation est importante et atteint de 10 0/0 à 20 0/0. Le tableau IX contient des données numériques, qui caractérisent les liquides associés comme l'eau et les alcools méthylique, éthylique et propylique.

TABLEAU IX

τ	H^2O		CH^3OH		C^2H^5OH		C^3H^7OH	
	B	C	B	C	B	C	B	C
0,55	$0,0^3756$	100	$0,0^3582$	100	$0,0^3548$	100	$0,0^3534$	100
0,60	765	101	587	101	560	102	547	102
0,65	780	103	597	103	571	105	578	108
0,70	778	103	601	104	586	107	574	107
0,75	—	—	608	104	600	109	586	110
0,80	—	—	614	105	604	110	596	112
0,85	—	—	618	106	610	111	600	112
0,90	—	—	621	107	623	114	608	114
0,95	—	—	634	109	655	120	640	120

La nouvelle constante ne possède à présent qu'un caractère empirique, mais elle peut être utilisée pour découvrir le phénomène de l'association des liquides.

(Varsovie, Institut Polytechnique.)

N° 54. — Étude du système iode-tellure; par M. A. DAMIENS.

(28.5.1921.)

Berzélius (1) a indiqué trois composés d'iode et de tellure, de formules TeI^2, TeI^4 et TeI^6.

(1) BERZÉLIUS, *Ann. Chim. Phys.*, 1835 (2), t. 58, p. 271.

L'existence du premier, le sous-iodure, a été admise par Hampe (1), puis Olivari (2), à la suite d'une étude cryoscopique de la solution de tellure dans l'iode liquide (tellure employé à 94 0/0 de tellure). Elle fut mise en doute par Gutbier et Flury (3), par Jaeger et Menke (4), à la suite d'une étude thermique du système iode-tellure; par Wright (5), à la suite de l'étude des tensions de vapeurs. Le tétraiodure serait seul défini. Enfin, dans un travail récent, Beckmann et Hanslian (6), se plaçant au point de vue de la complexité moléculaire du tellure, admettent que, dans l'iode liquide, il peut se former un groupement de deux atomes de tellure, mais sans envisager la formation d'une combinaison quelconque.

1° *Analyse thermique.*

On est frappé, à l'examen du travail de Jaeger et Menke, de la netteté de la courbe qu'ils figurent, et, parallèlement, du nombre très faible de points qui ont été réellement déterminés. Nous donnons ci-dessous (fig. 1) la courbe vraie, tracée exactement d'après les faits d'expérience.

On peut voir sur cette courbe que le premier eutectique, fusible, dit le texte, à 165°, a eu, en réalité, dans les différents essais, des points de fusion se plaçant entre 129° et 165°, ce qui marque des écarts atteignant 36° pour un produit qui devrait fondre à point fixe. D'autre part, la mesure de la durée de cristallisation des eutectiques, si précieuse pour la recherche des composés définis, n'est faite que très superficiellement, dans 5 essais seulement sur 9, pour ce même eutectique.

Le mode opératoire est défectueux pour les raisons suivantes, dont la connaissance a une portée générale :

1° Les mélanges d'iode et de tellure sont préparés par fusion en vase fermé à 500°. Or, à 150°, tous ces mélanges sont nettement dissociés. A 500°, la tension doit être considérable. On peut admettre que l'appareil employé supporterait cette pression et que, la masse fondue et refroidie étant solidifiée, la composition moyenne resterait déterminée. Il apparait toutefois qu'il y a là une assez grande difficulté expérimentale.

(1) Hampe, *Chem. Zeit.*, t. **12**, 1888, p. 122.
(2) Olivari, *Atti, r. Acad. Linc.*, 1909 (2), t. **18**, p. 284.
(3) Gutbier et Flury, *Zeit. anorg. Ch.*, 1902, t. **32**, p. 108.
(4) Jaeger et Menke, *Zeit. anorg. Ch.*, 1912, t. **75**, p. 241-256; 1912, t. **77**, p. 320.
(5) Wright, *Chem. Soc.*, 1915, t. **107**, p. 1527.
(6) Beckmann et Hanslian, *Zeit. anorg. Ch.*, 1918, t. **80**, p. 221.

2° Pour la mesure des températures, il est fait usage d'un couple thermoélectrique placé dans un tube de protection en verre dur. Pendant le refroidissement, disent les auteurs, « un mouvement de la masse était impossible, de sorte que fréquemment la mesure de la durée de cristallisation était incertaine. » Les mélanges

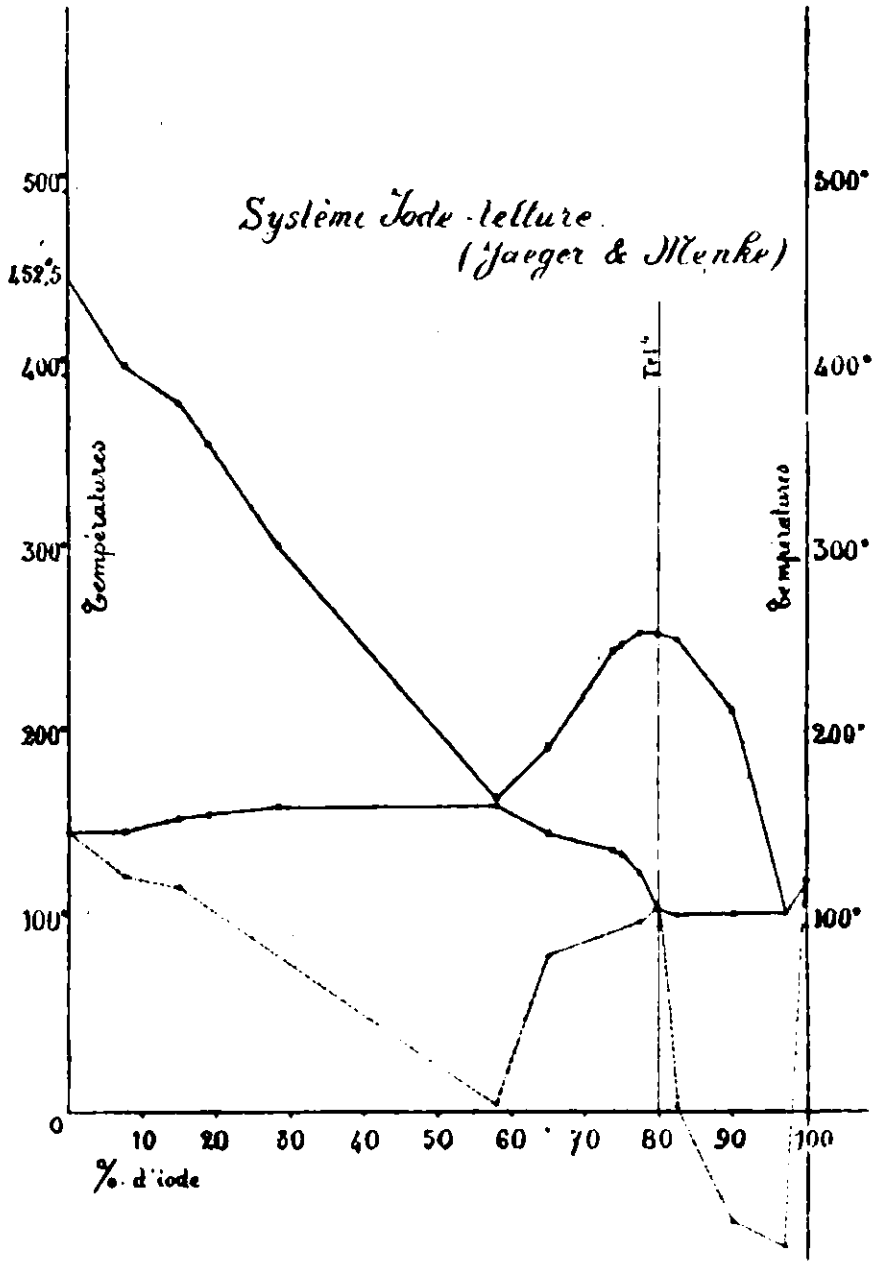


Fig. 1.

étudiés ici sont en effet très mauvais conducteurs de la chaleur, et la couche d'air interposée entre la pince et le tube gêne encore l'établissement de l'équilibre de température. A titre d'exemple, nous pouvons indiquer qu'un produit qui, par la méthode suivie par nous et indiquée plus loin, présentait un palier eutectique de 30 minutes, ne marquait, par la méthode des précédents auteurs, qu'un ralentissement esquissé pendant à peine 30 secondes.

3° Enfin Jaeger et Menke no paraissent pas avoir pensé que l'oxygène de l'air pouvait intervenir pour oxyder leur produit durant le chauffage, qui dure plusieurs heures, produisant ainsi des quantités variables d'oxyde. C'est certainement à cela qu'est due la variation constatée des paliers eutectiques.

C'est après avoir fait ces constatations qui jetaient un doute sur les conclusions des précédents auteurs que nous avons résolu de

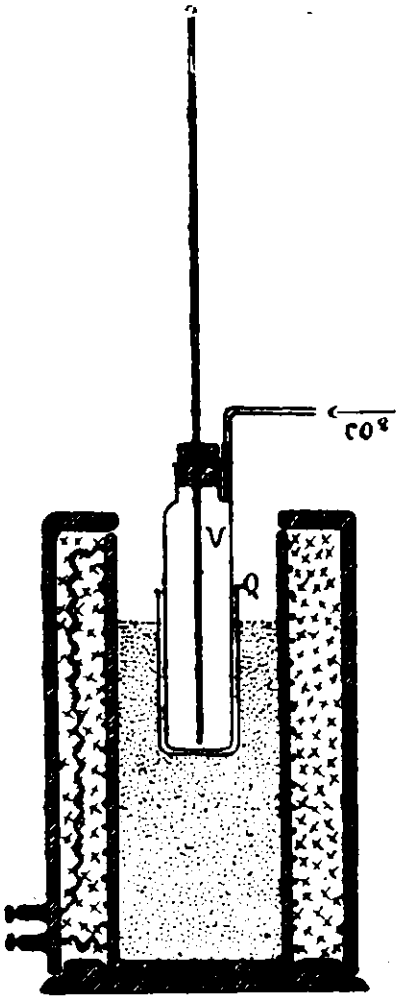


Fig. 2.

reprendre avec détail l'analyse thermique des mélanges d'iode et de tellure en tenant compte des observations précédemment faites.

Nous utilisons un appareil constitué par un tube de verre V de 90 mm. de hauteur, fermé à sa partie inférieure, et dont le diamètre est de 25 mm. sur sa plus grande largeur, et seulement de 10 mm. à la partie supérieure, ce qui donne à l'ensemble l'aspect d'un flacon muni d'un goulot. Un tube latéral coudé de 5 mm. de diamètre et 80 de longueur est soudé auprès de ce goulot. Celui-ci est muni d'un bouchon de liège traversé par un

thermomètre très fin dont le réservoir affleure au fond du tube. Le tube latéral peut être mis en relation avec un appareil producteur de gaz carbonique.

Dans le tube laboratoire ainsi disposé, on place de l'iode et du tellure en proportions connues. Le récipient est taré muni de son thermomètre, avant et après l'expérience. Pour déterminer la courbe on le place dans un petit vase de quartz Q dont les dimensions sont telles qu'il l'enveloppe parfaitement et celui-ci est placé dans un four Le Roy qui a été rempli aux deux tiers de sable lavé (*Fig. 2*).

On échauffe le four lentement, tandis qu'un très faible courant de gaz carbonique est maintenu dans le tube; lorsque la masse est entièrement liquéfiée et que l'on a dépassé d'environ 50° le point de solidification commençante présumé, on abandonne au refroidissement. En agitant constamment à l'aide du thermomètre, on note minute par minute les températures. La vitesse de refroidissement devient constante assez rapidement, ce qui correspond, dans notre appareil, à un abaissement de 3° par minute. Lors de la solidification commençante, la chûte beaucoup moins rapide, est seulement de 1° à 1°,5 par minute. Le point est donc noté très exactement.

Dans quelques cas, nous avons observé une surfusion assez gênante. Le point de solidification commençante a pu être déterminé tout de même de deux façons différentes : 1° par ensemencement à l'aide d'une petite quantité de matière solide venant d'une expérience antérieure; 2° lorsque nous opérions, comme nous allons l'indiquer avec détails, avec des produits ayant servi à d'autres déterminations, auxquels nous ajoutions de l'iode ou du tellure, pour en changer la composition, il suffisait si nous observions la surfusion en suivant la courbe de droite à gauche, c'est-à-dire vers les produits plus riches en tellure, de la suivre de gauche à droite, pour que la surfusion ne soit plus observée.

Ce mode opératoire très simple nous a paru présenter les avantages suivants :

1° La composition de la masse en expérience est connue très exactement. Dans le cours d'un essai conduit normalement, le poids du tube ne varie pas ou ne varie que très peu (au plus de 0gr,02 à 0gr,03 ce qui est insignifiant pour une masse d'environ 50 à 70 gr.). On peut donc utiliser un produit déjà fondu, pour déterminer une autre courbe, après avoir ajouté l'un ou l'autre élément en quantité mesurée. Finalement, il suffit, ayant ainsi

fait plusieurs déterminations, d'analyser le produit final, pour vérifier sa composition.

En opérant ainsi, on ne peut pas utiliser un tube laboratoire en quartz qui, ayant un coefficient de dilatation beaucoup plus faible que la masse compacte et solide qu'il renferme, se brise en éclatant lorsqu'on le réchauffe. C'est pourquoi, après quelques essais infructueux, nous avons adopté le verre pour la construction du tube, nous contentant de l'entourer d'un tube de quartz.

Cela permet, si le récipient de verre se brise, de sortir l'ensemble du four et de le refroidir brusquement dans un bain d'eau. On évite ainsi des pertes de matière par écoulement du liquide dans le four, ou par volatilisation.

2° La substance étant chauffée dans un courant de gaz carbonique, l'action de l'oxygène de l'air est évitée. Nous avons pu ainsi chauffer du tellure pendant plusieurs heures à 400° sans variation sensible de son poids.

3° Pendant toute la période de refroidissement, où sont faites les déterminations, on maintient une agitation constante, à l'aide du thermomètre sur lequel sont lues les températures, ce qui est nécessaire, à cause de la mauvaise conductibilité des produits. On peut noter ainsi assez exactement la fin de la cristallisation et établir par conséquent la courbe des durées de cristallisation des paliers.

On utilise un thermomètre Baudin donnant avec certitude le demi-degré, et d'une faible masse calorifique, la cuvette ne renfermant que $0^{cc},10$ de mercure. Les corrections sont faites par la mesure, dans l'appareil même, de constantes physiques connues et voisines des points critiques à corriger.

Nous donnons ci-dessous les chiffres obtenus par nous et la courbe correspondante.

Les expériences ont été faites dans l'ordre de classement des lettres qui les désignent, de A à Z, puis ZA, ZB, ZC, XA à XP. Lorsqu'on est parti d'un mélange initial nouveau, les lettres indicatrices sont accompagnées du signe +.

Les points singuliers sont fixés avec certitude par les déplacements effectués le long de la courbe, qui auraient mis en évidence la moindre erreur. C'est ainsi que le produit F a été divisé en deux parts, l'une enrichie en tellure (G, H, I, J, etc...), l'autre enrichie en iode (G', H', I', J').

Les produits renfermant moins de 22,5 0/0 et ceux entre 71,4 et 79,93 0/0 d'iode ne peuvent être examinés, car ils sont

Numéro d'ordre.	Iode 0/0	Solidification commençante.	Palier A B.	Palier C B.	Trainage et fin de cristallisation.	Durée 0/0 gr. en min.		
						A B	C B	Trainage.
	Tellure pur....		453°...					
Z D	22,50	355°	183°5			13		
J	29,71	299	183,5			23,4		
K	34,44	280,5	183,5			30		
I	38,08	263	183,5			37,8		
L	39,87	256	183			(1)		
H	42,26	235	183,5			48,5		
G	45,66	204	183			50		
M	45,96	202	183,5			52		
N	47,88	195	183,5			(1)		
F	48,63	Surfusion	183			55		
O	49,62	192°	183,5			55		
P	51,64	188	183,5			56		
E	52,00	Surfusion	183,5			47		
Q	52,56	187°	183			45		
R	52,84	186,5	183,5			42		
S	53,23	186	183,5		180°	43		(1)
T	53,87	184,5	183,5		179	30		15
U	54,53	184	183,5		177,5	22		32
D	54,90	Surfusion		176°			10	
V	55,23	180°8		176,3			15	
W	56,02	179,8		176,3			16,5	
X	56,91	179		176,3			24	
G'	57,04	178		176			(1)	
Y	58,09	177,5		176,3			33	
C	58,76	Surfusion		176,5			49	
Z	59,38	177°		176,5			44	
H'	60,20	178,8		175,5			44,5	
B	61,63	184		175,5			38,5	
Z A	62,85	192		176,5			(1)	
F'	64,13	197,5		175,5			34	
A	66,55	215		176,3			32	
Z B	70,08	235		176			24	
J'	71,43	242,5		175			17	
Z C	75,08	Très forte vaporisation à l'échauffement vers 270°.						
	79,93	(Te I²) ..... 280° (sous pression).						

(1) Durée non mesurée.

N° d'ordre.	Iode 0/0.	Point d'ébullition.	Solidification commençante.	Palier D.	Durée 0/0 gr. en minutes.
X E	82,65	(1)	non déterminable.	113°5	»
X P	84,15	184°5	» (2)	113,5	»
X O	86,25	185	» (2)	113,5	23
X N	88,03	185	» (2)	113,5	28
X M	89,75	» (1)	»	113,5	37,5
X D	90,86	» (1)	»	113,3	47,5
X L	91,07	» (1)	»	113,5	49,5
X C	93,24	185°5	»	113,5	60
X B	93,39	185,5	»	113,5	70
X K	95,97	» (1)	»	113,5	73
X J	97,34	» (1)	»	113,5	84
X I	98,22	» (1)	»	113,0	80
X H	99	» (1)	»	113,5	85
X G	99,54	» (1)	»	113,5	85
X A + X F +	100	184°35	114°2		

(1) Ce point n'a pas été atteint au cours de l'essai.

(2) Au voisinage du point d'ébullition, la masse est constituée par une pâte, où l'on aperçoit beaucoup de cristaux.

trop fortement dissociés aux températures où il faudrait les porter.

Comme l'avaient constaté Jaeger et Menke, la courbe thermique ne met en évidence qu'un seul composé défini : le tétraiodure TeI^4, mais nos résultats sont par ailleurs très différents de ceux de ces derniers auteurs.

Nous avons observé sur cette courbe un point d'eutexie E et un point de transition E'. Celui-ci correspond au dépôt d'une solution dans le tellure dans le tétraiodure. Il y a donc une zone de solubilité limitée du tétraiodure dans le tellure. La courbe des durées de cristallisation appuie exactement les conclusions des courbes de solidus et de liquidus.

Pour les produits renfermant de 0 à 80 0/0 d'iode, la courbe thermique met en évidence 5 constituants. Ils sont portés dans le tableau ci-dessous, qui indique en outre la composition des

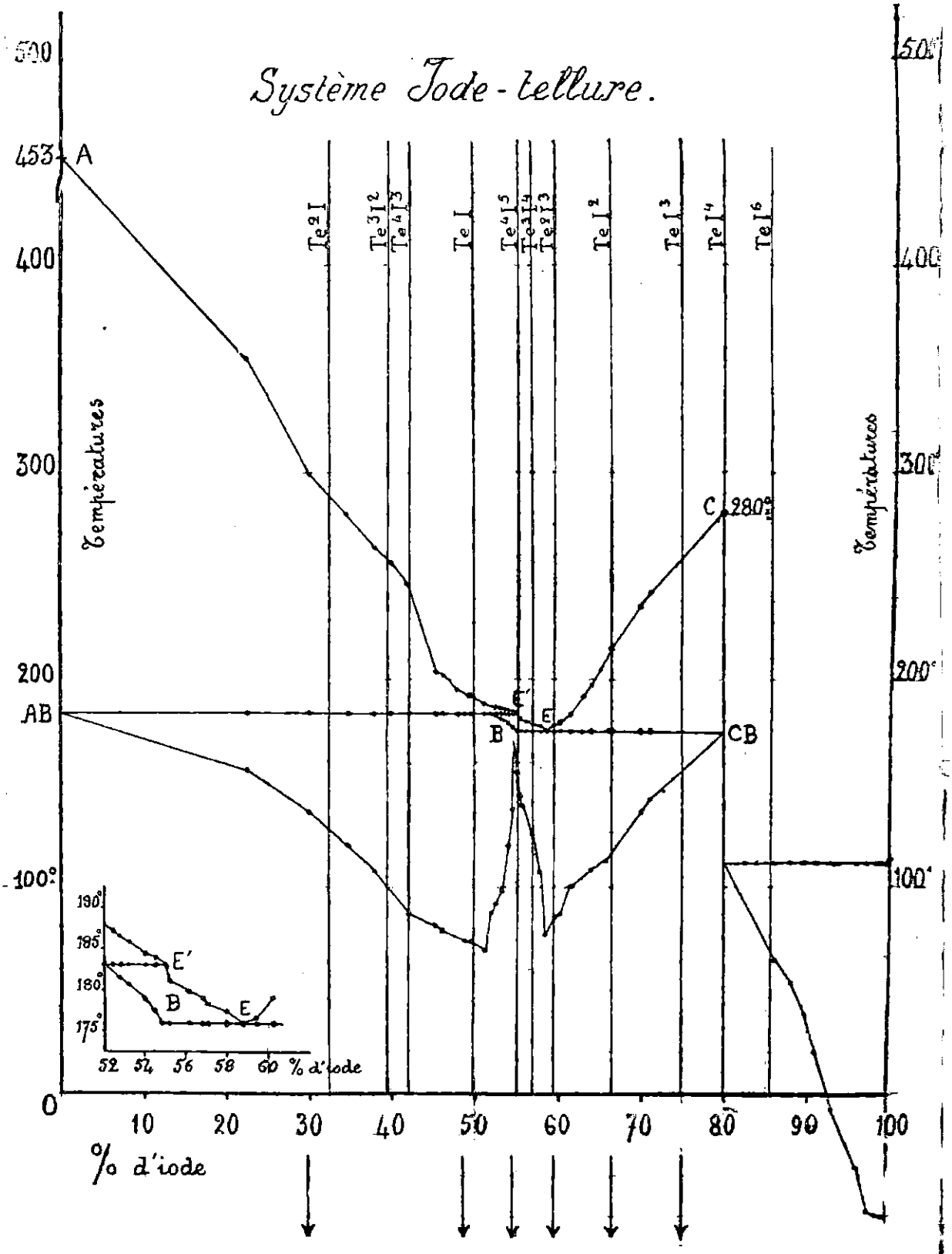


Fig. 3.

produits où ces mêmes constituants ont été observés à l'examen métallographique. Les flèches portées sur notre courbe se rapportent à la place qu'ils y occupent.

	Composition 0/0 d'iode.					
	29,71	48.63	54,53	59,38	66,55	75,08
A. — Tellure.....	X	X	X (1)			
B. — Solutions solides.... Te-Te I^4 (composition variable).....			X			
A.B. — Solution solide.... Te-Te I^4 (52,5 0/0 d'iode).	X	X	X			
C. — Tétraiodure Te I^4....				X	X	X
C.B. — Eutectique..... Te I^4 — Solution solide...				X	X	X

(1) En faux-équilibre, dans les parties refroidies plus rapidement.

Le produit de composition TeI^2, fondu et refroidi, laisse cristalliser d'abord du tétraiodure à partir de 215°, la température s'abaisse régulièrement, puis à 176°,3 se dépose l'eutectique tétraiodure — solution solide jusqu'à complète solidification. Ces deux constituants se retrouvent à l'examen métallographique.

En ce qui concerne la partie de courbe correspondant aux mélanges plus riches en iode que le tétraiodure, elle nous a montré que le tétraiodure de tellure est presque insoluble dans l'iode liquide. L'iode pur fondant à 114°,2 et bouillant à 184°,35 (Ramsay et Young), l'eutectique iode-TeI^4 fond à 113°,2 et bout à 185°. On ne peut pas tracer la courbe de solidification commençante pour cette raison, la température nécessaire pour la fusion totale étant plus élevée que le point d'ébullition de la solution saturée. Les chiffres donnés ici par Jaeger et Menke sont donc faux. De même les mesures cryoscopiques d'Olivari d'une part, Beckmann et Hanslian d'autre part, n'ont aucun sens.

En résumé, les points critiques de notre courbe sont les suivants :

	Composition 0/0 d'iode.	Point de fusion.
A. — Tellure.....	0	453°
A.B. — Solution solide tellure-tétraiodure.....	52,5	décomposée à 183,5
B. — Solutions solides tellure-tétraïodure.....	52,5 à 55	d°
C.B. — Eutectique tétraïodure : solution solide tellure-tétraïodure.	58,7	176,3
C. — Tétraïodure TeI^4.....	79,93	280 sous pression
D. — Eutectique iode-tétraïodure..	Traces de TeI^4	113,5 Ébullition : 185
E. — Iode.....	100	114,2 Ébullit. : 184,35

Le corps de formule TeI^2 n'a donc pas la nature d'un composé défini. Il se présente comme un mélange de deux substances : du tétraiodure et une solution solide de tellure et de tétraiodure, tous deux partiellement mêlés en un eutectique. L'analyse thermique et la métallographie appuient cette conclusion.

2° *Etude de la vaporisation*

Berzélius, Gutbier et Flury n'ont pu obtenir par sublimation un corps répondant à la formule TeI^2. Wright a mesuré les tensions de mélanges plus riches en iode que le tétraiodure et il trouve des chiffres sensiblement égaux à ceux que donne l'iode pur, ce qui ne fournit aucun renseignement sur l'existence d'un sous-iodure. Il en conclut que l'iode et le tellure ne donnent pas de solution solide, conclusion que nous savons erronée dans sa généralité. Dans la zone qu'il étudie plus spécialement, celle renfermant de 80 à 100 pour cent d'iode, nous avons montré antérieurement qu'il y a solubilité très faible du tétraiodure dans l'iode et abaissement de la tension de vapeur de celui-ci, manifesté par un accroissement, faible d'ailleurs, de son point d'ébullition.

En réalité, la mesure directe et précise de la tension de l'iode

est très délicate, et nous avons eu recours à une méthode indirecte d'un usage très simple et rapide. Le principe est de chauffer dans le vide à des températures aussi basses que possible des mélanges de compositions différentes, et à étudier les fractions obtenues dans cette opération.

Parmi les produits ayant été soumis à l'analyse thermique, et examinés au microscope, donc de composition et de constitution connues nettement, nous avons prélevé sept mélanges de compositions différentes. Après pulvérisation, un poids connu de chacun de ces produits a été mis dans un tube de verre qui a été scellé après qu'on y eut fait le vide. Les tubes furent disposés en

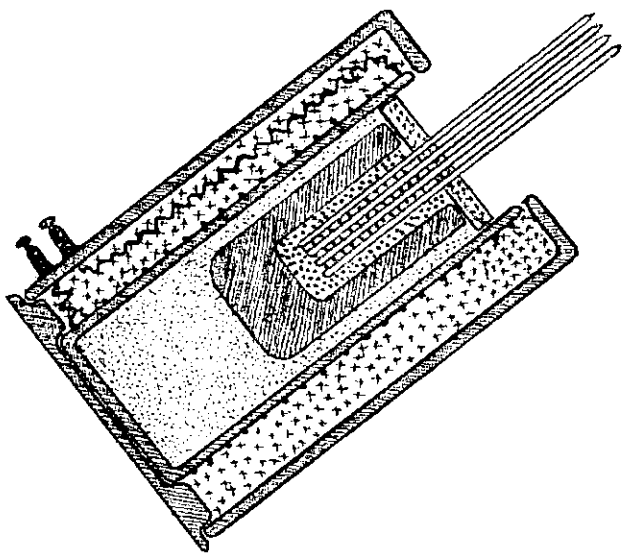


Fig. 4.

faisceau, et placés dans un thermostat constitué par un bloc d'aluminium chauffé électriquement (*Fig. 4*). Les produits d'iode et de tellure commençant à émettre des vapeurs à 120°, mais avec une extrême lenteur, nous avons fait deux séries d'essais, l'une à 150°, l'autre à 170°, températures où les produits restent entièrement solides. La chauffe a duré 80 heures à 150°, 5 h. 30 m. à 170°.

En fin d'expérience, chaque tube renfermait trois produits différents : un résidu, un produit A déposé en un point correspondant à la sortie du four, où la température était voisine de 100°, un produit B formant de gros cristaux dans les parties les plus froides du tube. Les produits B sont constitués par de l'iode pur; les produits A par du tétraiodure pur.

Voici, à titre d'exemple, les analyses des produits A et B obtenus dans l'expérience à 150° :

Composition initiale du produit chauffé. Iode 0/0.	Produit A. Teneur en iode 0/0. Théorie pour TeI^4 79.93.	Produit B. — Iode 0/0.
30	79,96	98,69
45	80,10	100,04
54,53	80,10	99,34
59,38	79,78	100,80
66,55 (TeI^2)	80,06	101,70
75,08	80,03	101,60
79,92 (TeI^4)	79,90	99,74

Ces résultats montrent que, dans tous les cas, deux phénomènes se superposent : sublimation du tétraiodure et dissociation. Les quantités de tétraiodure et d'iode vaporisés sont fonction, la première de la sublimation, la seconde de la dissociation. Elles ne permettent pas d'apprécier avec quelque exactitude les tensions, car elles sont seulement fonction de la vitesse d'établissement des équilibres, elle-même dépendante de nombreux facteurs, mais leurs variations dans chaque série d'expériences parallèles permettent

1° Température 150°. — Durée du chauffage : 80 heures.

Nos d'ordre.	Produit initial. Composition Iode 0/0.	Produit distillé. Distillat total à l'heure 0/0 du produit initial. Courbe 1.	Quantités distillées à l'heure pour 100 gr. du produit initial. Tétraïodure. Courbe 2.	Iode. Courbe 2.	Composition moyenne de la vapeur émise Iode 0/0. Courbe 3.	Rapport Iode/Tétraïodure. Courbe 4.
1	30	0,36	0,25	0,11	86,05	0,44
2	45	0,51	0,34	0,17	86,81	0,52
3	54,53	0,60	0,37	0,23	87,76	0,61
4	59,38	0,64	0,36	0,28	88,61	0,76
5	66,55 (TeI^2)	0,86	0,43	0,43	89,86	0,98
6	75,08	0,98	0,45	0,53	90,78	1,16
7	79,93 (TeI^4)	1,00	0,42	0,58	91,51	1,36

2° Température 170°. — Durée du chauffage : 5 h. 30.

Nos d'ordre.	Produit initial. Composition Iode 0/0.	Produit distillé. Distillat total à l'heure 0/0 du produit initial. Courbe 1.	Quantités distillées à l'heure pour 100 gr. du produit initial. Tétraïodure. Courbe 2	Iode. Courbe 2.	Composition moyenne de la vapeur émise Iode 0/0. Courbe 3.	Rapport Iode / Tétraïodure. Courbe 4.
1	30	2,16	1,47	0,69	86,23	0,47
2	45	2,69	1,73	0,96	87,13	0,55
3	54,53	3,09	1,82	1,27	87,87	0,69
4	59,38	3,02	1,55	1,47	89,72	0,94
5	66,55 (TeI^2)	6,18	2,78	3,40	90,98	1,22
6	75,08	9,55	3,81	5,74	92,01	1,50
7	79,93 (TeI^4)	9,49	3,43	6,06	92,77	1,76

d'établir une série de courbes utiles. On peut ainsi tracer simplement les courbes de vitesse de vaporisation, et celles qui sont relatives à la composition des vapeurs émises.

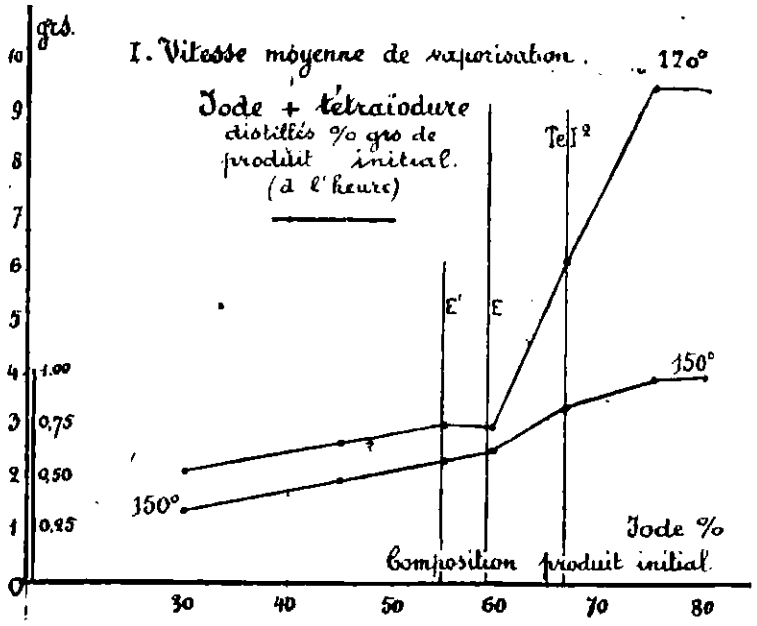


Fig. 5.

En ce qui concerne plus spécialement le produit de composition

TeI^2 (66,55 0/0 d'iode), voici les chiffres indiquant la composition des vapeurs émises dans des conditions différentes :

Température.	Conditions d'expérience.	Composition de la vapeur. Iode 0/0.
150°	Vide (tableau ci-dessus)	89,86
170°	d° d°	90,98
220°	Vide.	94,30
150°	dans un courant de CO^2.	91,12

L'ensemble de nos résultats permettent les conclusions suivantes :

1° La vaporisation (courbe I) s'accentue quand la température

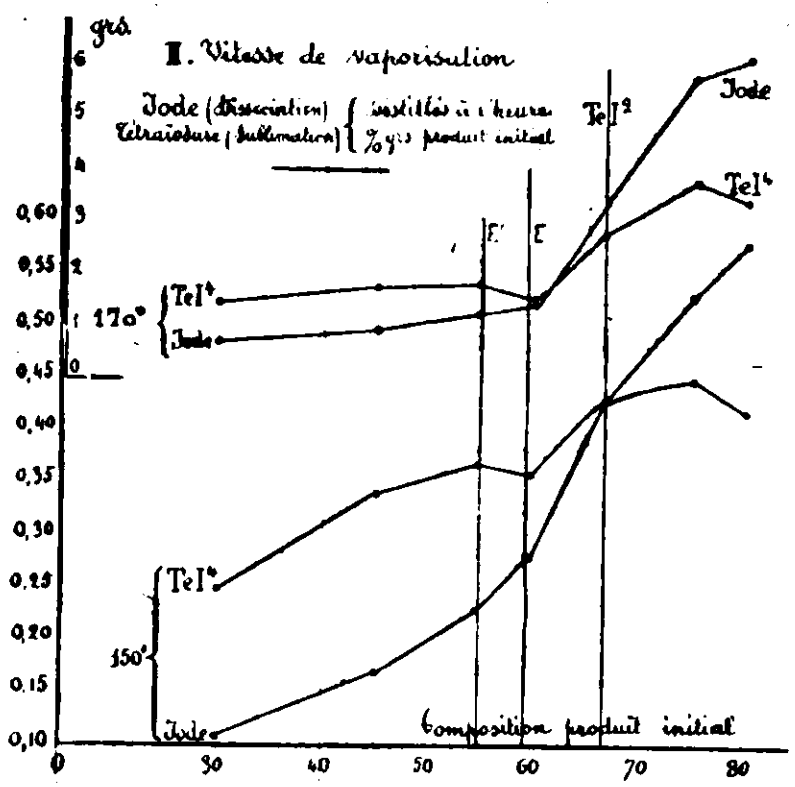


Fig. 6.

s'élève et quand le produit s'enrichit en iode. Le système est en effet divariant (trois constituants et trois phases).

3° Les courbes présentent un point anguleux, au voisinage des points E ou E' de la courbe thermique, ce qui est lié à ce que, à gauche de E', tout le tétraiodure est à l'état de solution solide; entre E et E' une partie est sous forme d'eutectique; à droite du

point E il existe du tétraiodure libre. A chacun de ces états particuliers correspondent des constantes de vaporisation.

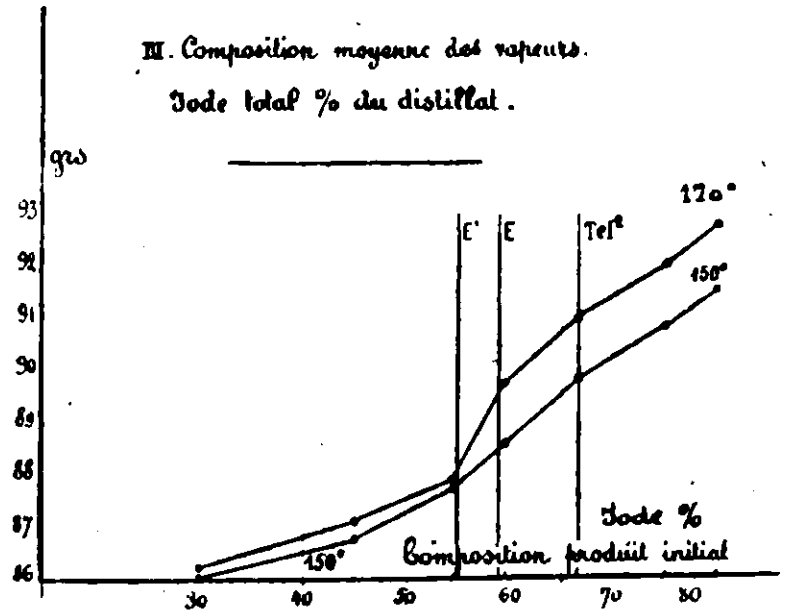


Fig. 7.

3° A droite du point E' la dissociation s'accroit plus vite que la sublimation, ce qui se manifeste par le croisement des courbes II,

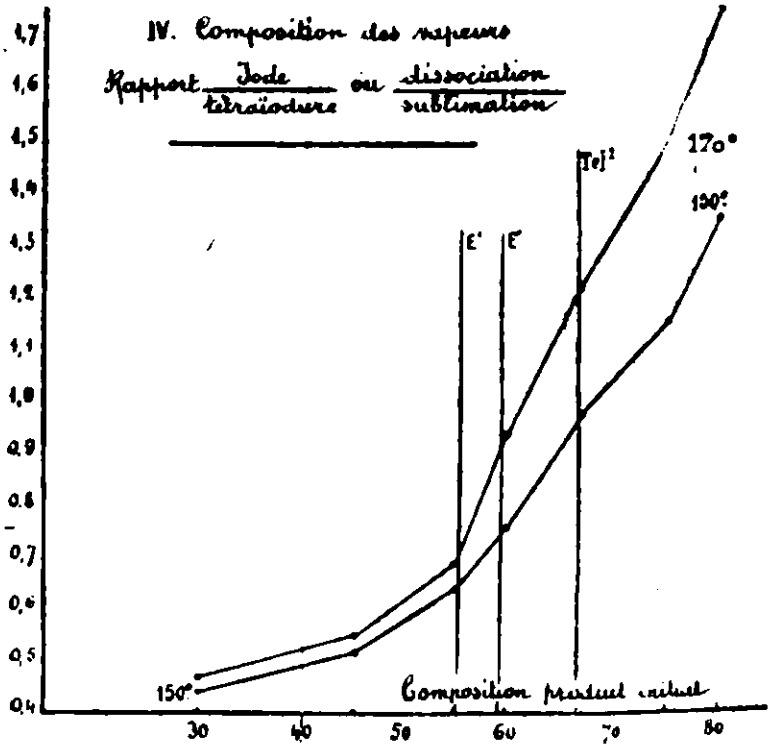


Fig. 8.

dans chacune des expériences, et en outre par l'allure des courbes III et IV qui s'écartent nettement l'une de l'autre à partir du point E'.

4° On n'observe aucune anomalie des courbes au point correspondant à la composition TeI^2, ce qui démontre par un nouvel argument l'inexistence de ce corps comme composé défini.

En résumé notre étude démontre que l'iode et le tellure ne se combinent l'un à l'autre que pour donner un seul composé défini : le tétraiodure TeI^4. Ni par fusion ni par sublimation, on ne peut obtenir les corps TeI^2 et TeI^6 indiqués par Berzélius.

Le produit de composition TeI^2 obtenu par une union directe des éléments se présente comme un mélange de tétraiodure et de solution solide tellure-tétraiodure, tous deux partiellement mêlés en un eutectique.

N° 55. — Préparation de carbures acétyléniques vrais à partir du propylène dibromé-2.3; par M. R. LESPIEAU.

(23.5.1921)

Lorsqu'on veut obtenir un hydrocarbure acétylénique vrai on a deux méthodes à sa disposition :

1° Faire agir la potasse alcoolique sur les bromures renfermant l'un des deux groupements $-CH=CHBr$ ou $-CBr=CH^2$;

2° Faire agir l'acétylure $CH\equiv CNa$, dissous dans l'ammoniaque liquide, sur les dérivés halogénés primaires.

Cette seconde méthode, due à M. Lebeau, a l'avantage de donner souvent des produits très purs, et l'inconvénient de nécessiter souvent l'emploi de l'autoclave. M. Picon l'a employée avec succès pour obtenir divers carbures; il est à noter cependant qu'il a éprouvé de sérieuses difficultés lorsqu'il a utilisé le chlorure de benzyle comme halogénure. Il est alors arrivé à un carbure C^9H^8 mais, bien que toutes les opérations aient été effecluées à une température inférieure à 41°, celui-ci s'est trouvé ne pas être acétylénique vrai (1). Ses réactions donnent à penser que c'est le méthylphénylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CH^3$; il semble donc que dans cette méthode tout risque de voir la triple liaison migrer ne soit pas complètement écarté et cela très probablement à cause de la présence de composés alcalins.

Une telle migration, plus ou moins avancée, est presque de règle quand on utilise la méthode dont nous avons parlé en premier lieu; de plus l'attaque totale du composé bromé est presque impossible à réaliser et une partie de ce qu'il en reste est

(1) Picon, *Thèse de doctorat*, Paris, 1919.

entraînée à la distillation par le composé acétylénique. Ces deux inconvénients sont pour une grande part la cause des divergences, souvent notables, que l'on rencontre dans les données des différents auteurs relatives à un même carbure.

La préparation des halogénures utilisés dans cette première méthode se fait d'ordinaire en attaquant les aldéhydes, ou les cétones du type $R\text{-}CO\text{-}CH^3$, par les pentachlorure ou pentabromure de phosphore; on traite ensuite par la potasse alcoolique les corps ainsi obtenus. Or les aldéhydes ou cétones envisagées sont parfois peu faciles à se procurer.

J'ai pensé que dans nombre de cas on pourrait utiliser avec avantage le propylène dibromé-2.3 $CH^2{=}CBr\text{-}CH^2Br$, pour arriver aux composés éthyléniques bromés devant conduire aux carbures acétyléniques vrais. Il devait suffire de faire réagir ce dibromure sur les dérivés magnésiens mixtes pour y remplacer le brome primaire par un radical univalent et se procurer ainsi les corps du type $CH^2{=}CBr\text{-}CH^2.R$.

Ceux-ci obtenus on peut les traiter par la potasse alcoolique, mais voulant éviter les inconvénients que présente ce traitement j'ai suivi une voie différente : on fixe du brome sur le composé éthylénique bromé, ce qui mène au tribromure $CH^2Br.CBr^2.CH^2.R$, on ajoute à celui-ci une molécule d'éthylate de sodium, il se fait alors un dibromure $CHBr{=}CBr\text{-}CH^2R$ qu'on débrome en le chauffant avec de la poudre de zinc et de l'alcool.

Cette méthode a réussi, mais les rendements ne se sont pas trouvés aussi élevés qu'on aurait pu le supposer en admettant que le seul produit de la réaction du propylène dibromé sur le magnésien est le corps $CH^2{=}CBr\text{-}CH^2\text{-}R$. On n'obtient pas plus du tiers de ce qu'on attendrait dans cette hypothèse, et quand ce corps a distillé on voit passer des liquides violets dont il est difficile d'isoler quelque chose de défini. J'ai pu cependant dans un cas établir qu'il s'y trouve un corps provenant de la fixation du dérivé magnésien sur la double liaison du propylène dibromé.

La fixation de deux atomes de brome sur le corps $CH^2{=}CBr\text{-}CH^2\text{-}R$ est accompagnée d'une production d'acide bromhydrique plus ou moins abondante, avec fixation partielle de cet acide sur la double liaison. Lorsque cette réaction secondaire est trop importante on n'obtient de résultat utilisable qu'en opérant sur beaucoup de matière, je n'ai pas cru devoir le faire.

Il m'a paru préférable d'intervertir en quelque sorte l'ordre des réactions : au lieu d'arriver au dibromure $CHBr{=}CBr\text{-}CH^2\text{-}R$ après attaque du dérivé magnésien, j'ai essayé de l'obtenir directement

en faisant agir sur ce dérivé le propylène tribromé-1.2.3 $CHBr=CBr-CH^2Br$. Il s'est trouvé que l'on n'obtient pas ainsi le composé $CHBr=CBr-CH^2-R$, on arrive directement au composé $CH\equiv C-CH^2-R$. C'est ainsi par exemple que je suis arrivé au phénylpropine $C^6H^5-CH^2-C\equiv CH$. On pourrait penser que ce fait est dû à la présence d'un excès de magnésium, assez fréquent dans la préparation des magnésiens, je ne le crois pas car le rendement est très accru si on emploie deux et trois molécules de bromure de phénylmagnésium au lieu d'une, et on observe alors une production considérable de diphényle lors de la réaction.

J'ai été aidé dans cette étude par MM. Bourguel, Garreau et Chalonge qui ont préparé les matières premières et ont effectué les réactions magnésiennes.

Partie expérimentale.

La préparation du propylène 2.3-dibromé est simple : dans un ballon d'un demi litre on met 200 gr. de tribromhydrine de la glycérine et 50 à 60 gr. de potasse ou de soude en morceaux (plaques du commerce à 70-80 0/0). On chauffe avec un Bunsen tenu à la main jusqu'à ce qu'il se produise un commencement d'ébullition dans la couche d'alcali qui se trouve alors à moitié fondue. A ce moment on cesse de chauffer, car la réaction a tendance à s'emballer, on recommence lorsqu'elle se ralentit et on continue tant qu'il distille quelque chose. On peut terminer sous un vide moyen. Le liquide que l'on recueille renferme environ 105 gr. de propylène tribromé et 35 gr. de tribromhydrine entraînée. On sépare facilement ces deux corps en distillant au bain-marie sous une pression de 20 mm., la tribromhydrine reste dans le ballon.

Le propylène tribromé $CHBr=CBr-CH^2Br$ se fait en attaquant de même par la potasse, mais sous pression réduite, le tétrabromure d'allène résultant de la fixation de brome sur le propylène dibromé précédent.

J'ai indiqué autrefois que ce propylène tribromé bouillait à 89° sous 10 mm ; ce nombre est un peu trop élevé et doit être diminué de 4°. Ce tribromure est très pénible à manier, il irrite vivement les yeux, beaucoup plus que le propylène dibromé, et son maniement répété expose à des intoxications. A 17° celui que j'ai utilisé avait une densité de 2,431 et un indice pour la raie D de 1,603. On en déduit une réfraction moléculaire 39,36, la somme des réfractions atomiques égale 39,14.

L'action de ces deux bromures sur les dérivés magnésiens

mixtes est très vive, il faut opérer en présence de beaucoup d'éther. (Je noterai en passant qu'ils n'agissent pas sur le dérivé dimagnésien de l'acétylène). On cesse l'addition de bromure quand celle-ci paraît ne plus être suivie d'échauffement. En opérant ainsi avec les bromures d'éthyl-, d'isopropyl-, de phényl-, de cyclohexyl-magnésium j'ai obtenu les composés qui suivent, et qui sont tous des liquides :

$CH^2=CBr-CH^2-CH^2-CH^3$. Eb. = 107-108° ; d_{20} = 1,228, d_0 = 1,257 ; i_D^{20} = 1,4535 ; R.M. 32,83, théorie 32,598. Br 0/0 trouvé, 54,00 ; théorie 53,69. Cryoscopie acétique M 151, théorie 149, pour 1°,01 d'abaissement.

D'après Beilstein un bromure de cette formule, préparé par Bruylants à partir de la méthylpropylcétone, bouillirait à 122° et aurait pour densité à 5° 1,10. En réalité Bruylants (Berichte, *D. ch. G.*, t. **8**, p. 413) indique que le bromure provenant de l'attaque de cette cétone par le chlorobromure PCl^3Br^2 perd à la distillation une molécule d'acide bromhydrique et fournit ainsi un amylène bromé bouillant à 122°, mais il s'abstient d'en indiquer soit la formule, soit l'analyse.

$CH^2=CBr-CH^2-CH(CH^3)^2$ Eb. = 126-127° ; d_{18} = 1,207 ; i_D^{18} = 1,4627 ; R.M. 37,17, théorie 37,201. Br 0/0 trouvé 49,21, théorie 49,06. Cryoscopie acétique pour un abaissement de 0°,56 M 168, théorie 163.

$CH^2=CBr-CH^2-C^6H^5$ Eb. = 102° sous 17 mm. ; F. — 12°,5, d_0 = 1,39. Br 0/0 trouvé 40,41, théorie 40,60. Cryoscopie acétique pour 0°,91 M. 214, théorie 197.

$CH^2=CBr-CH^2-C^6H^{11}$ (dérivé du cyclohexyle). Eb. = 82° sous 10 mm., d_{16} = 1,24 ; i_D^{16} = 1,501. R. M. 48,30, théorie 48,96. Br 0/0 trouvé 39,42, théorie 39,23. Cryoscopie acétique pour 0°,27 M. 211, théorie 203.

L'attaque des composés précédents par la potasse alcoolique fournit des liquides précipitant le nitrate d'argent alcoolique et le chlorure cuivreux ammoniacal. Cependant avec l'allybenzène bromé ces précipitations sont insignifiantes, la triple liaison a migré, on n'obtient guère que le méthylphénylacétylène.

La fixation de deux atomes de brome sur les composés précédents dissous dans le chloroforme a fourni les tétrabromures suivants :

$CH^2Br-CBr^2-CH^2-CH^2-CH^3$ Eb. = 108-109° sous 17 mm. ; d_0 = 2,03. Br 0/0 trouvé 78,23, théorie 77,67.

$CH^2Br-CBr^2-CH^2-CH(CH^3)^2$ Eb. = 116-117° sous 16 mm. ; d_{17} = 1,986 ; i_D^{17} = 1,561 ; R. M. 52,68, théorie 53,34. Cryoscopie

acétique pour 0°,52 M. 339, théorie 323. Br 0/0 trouvé 71,23, théorie 74,30.

$CH^2Br-CBr^2-CH^2-C^6H^5$ Eb. = 175-176° sous 18 mm.; Br 0/0 trouvé 67,20, théorie 67,50. Cryoscopie acétique pour 0°,72 M. 366, théorie 357.

Ce corps s'obtient avec de mauvais rendements car il se fait beaucoup d'acide bromhydrique lors de sa préparation.

Pour la même raison le composé analogue dérivé du cyclohexane n'a pu être isolé à l'état de pureté; il aurait fallu opérer sur une trop grande quantité de matière.

Par action de l'éthylate de sodium sur les tribromures précédents on a obtenu les dibromures éthyléniques qui suivent :

$CHBr=CBr-CH^2-CH^2-CH^3$ Eb. = 66-67 sous 19 mm. (et 169-170 sous 760 mais avec légère altération) $d_0 = 1,73$. Br 0/0, trouvé 69,81, théorie 70,17. Cryoscopie acétique pour 0°,68 M. 226, théorie 228.

Bruylants indique pour un corps de cette formule obtenu en fixant deux atomes de brome sur le pentine 1 le point d'ébullition de 190°. Ce nombre paraît peu vraisemblable étant donnés les points d'ébullition des homologues :

$CHBr=CBr-CH^2CH(CH^3)^2$ Eb. = 70-71° sous 11 mm.; $d_{17} = 1,621$; $i_D^{17} = 1,512$. R. M. 44,9, théorie 45,17. Cryoscopie acétique pour 0°,41 M. 248, théorie 242. Br 0/0 trouvé 66,52. Théorie 66,11.

Le composé benzénique correspondant n'a été qu'entrevu. La distillation du liquide où il se trouvait a indiqué un palier vers 144° sous 17 mm.; la portion recueillie alors a été trop faible pour être redistillée, mais traitée par la poudre de zinc et l'alcool elle a fourni un liquide précipitant le chlorure cuivreux ammoniacal.

L'attaque par la poudre de zinc et l'alcool à 95° effectuée vers 78° a donné, à partir des bromures précédents, les carbures acétyléniques suivants :

Pentine $CH\equiv C-CH^2-CH^2-CH^3$. Eb. = 40°. Ce corps était déjà connu. On l'isole de l'alcool par distillation avec une colonne Dufton; le thermomètre se fixe au début entre 39°,5 et 40, il monte ensuite brusquement à 77 :

Méthylpentine $CH\equiv C-CH^2-CH(CH^3)^2$. Eb. = 61°,5-62°; $d_0 = 0,7244$. C 0/0 87,50; H 12,28 théorie 87,80 et 12,19. Cryoscopie acétique pour 0°,61 M. 82, théorie 82. Liquide d'une forte odeur alliacée.

Ce carbure donne avec le nitrate d'argent alcoolique un précipité de paillettes blanches assez solubles dans l'alcool chaud,

renfermant 59,71 0/0 d'argent, théorie pour $C^6H^9AgNO^3Ag$ 60,17. Il précipite le chlorure cuivreux ammoniacal en jaune serin. On l'isole par distillation; il passe d'abord un liquide entre 51°,5 et 55°, puis ensuite de l'alcool exempt de produits acétyléniques. Le liquide bouillant à 54°.5 est un mélange à point d'ébullition minimum qui renferme de l'alcool ; on le laisse quelques jours au contact de chlorure de calcium fondu, puis on redistille ce qui est resté liquide.

Phénylpropine $CH\equiv C\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$. Eb. = 70-71° sous 20 mm.; 166° environ, mais avec polymérisation, sous 760 mm. il se fait alors une résine jaune douée d'uue belle fluorescence verte. Liquide à odeur à la fois aromatique et acétylénique. C 0/0 92,37; H 6,98, théorie 93,10 et 6,90. Cryoscopie acétique pour 0°,58 M. 116,4, théorie 116.

Le liquide donne avec le nitrate d'argent alcoolique un précipité cristallin soluble dans l'alcool chaud où l'on a trouvé 54,36 d'argent 0/0. La formule $C^9H^7AgNO^3Ag$ veut 51,96.

Le précipité cuivreux se fait bien, il est jaune; traité par un excès d'iode il fournit le dérivé $CI^2{=}CI\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$ qui par recristallisation dans l'alcool chaud se présente en belles aiguilles fondant à 81-85° au tube capillaire. Ce corps est blanc mais rougit vite à la lumière. On y a trouvé 76,32 d'iode 0/0, théorie 76,81.

La préparation du phénylpropine, entrevue à partir de son dibromure, a été faite en attaquant trois molécules de bromure de phénylmagnésium par une molécule de tribromopropène. Le rendement de l'opération par rapport à ce dernier est de 40 0/0 du rendement théorique. Il se lait en même temps beaucoup de diphényle; on a caractérisé aussi la présence de phénol ainsi que celle d'un corps cristallisé fondant au-dessus de 210° ne donnant pas les réactions de l'anthracène.

L'attaque du bromure $CH^2{=}CBr\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$ par la potasse alcoolique à 73 0/0 (trois heures de chauffe au bain de sel) a donné une huile que l'on a distillée. Avec un résidu ne passant pas encore à 210° dans le vide de la trompe à eau on a eu ainsi le méthylphénylacétylène de Kœrner $CH^3.C\equiv C\text{-}C^6H^5$ Eb. = 75° sous 16 mm. (181° sous la pression ordinaire mais avec polymérisation importante). Ce corps a les propriétés indiquées par Nef.

Cyclohexylpropine $CH\equiv C\text{-}CH^2\text{-}C^6H^{11}$. N'ayant obtenu ce corps qu'en quantité assez faible nous ne pouvons être très affirmatif sur son point d'ébullition. L'échantillon que nous avons analysé bouillait de 157 à 160° sous la pression ordinaire on y a trouvé

C 0/0 87.60, H 11,86; la théorie voudrait 88,52 et 11,47. Cryoscopie acétique pour 0°,44 M. 126, théorie 122.

Additionné de nitrate d'argent alcoolique il se prend en masse: le précipité est en paillettes très peu solubles dans l'alcool bouillant. On y a trouvé 54,99 0/0 d'argent, théorie 55,14.

C'est un liquide d'une odeur assez forte mais non alliacée. Il précipite le chlorure cuivreux ammoniacal.

M. de Rességuier (*Bull. Soc. Ch.* (4), t. 7, p. 433) en attaquant par la potasse alcoolique le bromure $C^6H^{11}CH^2CHBr\text{-}CH^2Br$ a obtenu un liquide bouillant de 165 à 170° renfermant du cyclohexylpropine mélangé, pense-t-il, à son isomère $C^6H^{11}C{\equiv}C\text{-}CH^3$. Il n'a pas cherché à séparer ces deux corps. Comme il n'indique pas d'analyse on est tenté de croire que ce mélange pouvait renfermer aussi du bromure $C^6H^{11}CH^2\text{-}CBr{=}CH^2$ (qui nous l'avons vu bout à 82° sous 10 mm.), et il y a lieu de penser que le point d'ébullition 165-170° doit être un peu trop élevé. Le carbure que nous avons étudié renfermait probablement une faible quantité d'eau ou d'alcool, néanmoins cela ne doit pas avoir modifié beaucoup son point d'ébullion. Ce liquide provenait de deux sources, action de la potasse alcoolique sur le bromure $CH^2{=}CBr\text{-}CH^2C^6H^{11}$ et action du propylène tribromé sur le bromure de cyclohexyle, mais les rendements ont été chaque fois assez faibles.

Il est possible, on le voit, d'arriver aux carbures acétyléniques vrais par le chemin suivi ici, mais cela ne veut pas dire qu'ils deviennent très faciles à obtenir. D'une part 200 gr. de propylène dibromé ne fournissent que 39 gr. de partie figurant dans le résultat final; d'autre part, il faut passer par deux réactions, si on veut attaquer les bromures éthyléniques par la potasse alcoolique, et par quatre réactions, si on prend le chemin que nous avons suivi ici. Or déjà le rendement en composé éthylénique bromé dans les réactions magnésiennes ne dépasse pas le tiers du rendement théorique.

Néanmoins on arrivera ainsi aux carbures en question avec une facilité souvent plus grande que par l'emploi des aldéhydes ou des cétones.

Dans l'attaque du bromure d'isopropylmagnésium par le propylène dibromé on obtient entre autres choses un composé bouillant à 63° sous 11 mm., ayant à 24° pour densité 1,0942 et pour indice 1,456. Une cryoscopie acétique, pour 0°,58 d'abaissement, lui assigne un poids moléculaire de 215. On y a trouvé 38,10 0/0 de brome.

Ces données s'accordent avec la formule $C^9H^{19}Br$ qui aurait

une réfraction moléculaire calculée d'après les mesures précédentes égale à 51,44 la théorie exigeant 51,405, dont le poids moléculaire serait 207 et qui renfermerait 38,64 0/0 de brome.

La formation d'un tel composé s'expliquerait simplement; il n'y aurait qu'à admettre une fixation du bromure d'isopropylmagnésium sur la double liaison du corps $CH^2=CBr-CH^2-CH(CH^3)^2$. Cette fixation peut être écrite de deux façons, je pense que la plus probable est celle qui conduit à attribuer au nonane bromé en question la formule développée :

$$\begin{array}{ccccccc} CH^3 & -CH & — & CBr & -CH^2 & -CH & -CH^3 \\ & | & & | & & | & \\ & CH^3 & & CH^3 & & CH^3 & \end{array}$$

N° 56. — Sur la décomposition catalytique des hydrocarbures aliphatiqnes polyhalogénés, par M. Alphonse MAILHE.

(20.5.1921).

Dans des communications antérieures (1), j'ai montré avec M. Sabatier que l'hydrogénation des dérivés halogénés de la série grasse, effectuée en présence de nickel à 270°, avait lieu d'une manière différente suivant que l'on a affaire à un hydrocarbure ayant un, deux ou plusieurs halogènes.

Les dérivés monohalogénés sont changés en carbure éthylénique avec formation consécutive d'une petite quantité d'un chlorure ou bromure secondaire ou tertiaire.

Les hydrocarbures ayant deux halogènes sur deux atomes de carbone différents sont détruits avec formation d'hydracide et dépôt de charbon ; lorsque les halogènes sont sur le même atome de carbone, il y a production d'un carbure éthylénique halogéné. Enfin le sesquichlorure de carbone C^2Cl^6, perd deux atomes de chlore sous forme de gaz chlorhydrique et donne le tétrabromoéthylène. En dehors du chloroforme et du tétrachlorure de carbone qui sont sans intérêt, le sesquichlorure de carbone est le seul composé polyhalogéné qui a été étudié. J'ai cherché à déterminer la façon dont les autres hydrocarbures polyhalogénés se comportaient vis-à-vis du nickel en présence d'hydrogène. J'ai examiné en outre, dans plusieurs cas, l'action du chlorure de baryum sur ces composés.

1° *Tétrachloroacétylène* $CHCl^2.CHCl^2$. C'est un liquide qui bout sans décomposition à 147°. Il est très peu attaqué au-dessous

(1) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, t. 138, p. 407 et t. 141, p. 238.

de 270° par l'hydrogène au contact du nickel. On n'observe qu'un faible dégagement de gaz chlorhydrique et presque tout le liquide primitif passe sur le catalyseur sans modification appréciable. A 300-320°, la réduction est beaucoup plus intense et les vapeurs d'acide chlorhydrique se dégagent abondamment. On recueille par condensation un liquide qui commence à bouillir à 55°. Le fractionnement permet de séparer entre 55° et 120°, une certaine dose de produit. Au-dessus, on retrouve le tétrachloroacétylène non modifié. Soumis à une nouvelle hydrogénation sur nickel à 320°, il fournit une nouvelle quantité de produit volatil, de telle sorte qu'après avoir ainsi hydrogéné à quatre reprises 100 gr. de dérivé tétrachloré, on parvient à isoler par rectification 15 gr. d'un liquide pur, bouillant entre 55° et 60°, et se combinant immédiatement avec le brome. C'est le *dichloroéthylène*, CHCl=CHCl.

Mais les gaz de la réaction, ont emporté la majeure partie de ce produit volatil ; en les faisant barboter dans du brome sous l'eau, on constate que celui-ci se décolore ; après traitement du produit par la soude diluée, on isole un liquide qui bout à 192-195° ; c'est l'*α.β-dichloro-α.β-dibromoéthane*, CHClBr.CHClBr.

Lorsqu'on élève la température du catalyseur jusqu'à 380°, on ne condense pas de liquide ; il se dégage des vapeurs abondantes d'acide chlorhydrique, qui entraînent le dichloroéthylène, mais une partie se détruit avec formation de charbon. Dans aucun cas, il n'y a eu formation d'acétylène.

On voit que le tétrachloroacétylène, peut perdre au contact de nickel à 300-320° et en présence d'hydrogène, deux atomes de chlore pour fournir le dérivé éthylénique dichloré qui bout à 55° :

$$CHCl^2.CHCl^2 + H^2 = 2HCl + CHCl=CHCl.$$

On sait que le dichloroéthylène se prépare en traitant le tétrachloroacétylène en suspension dans l'eau, par de la poudre de zinc.

2° *Tétrabromure d'acétylène* $CHBr^2.CHBr^2$. Ce dérivé bromé est un liquide qui bout à 136° sous 36 mm. et à 239° à la pression ordinaire en se décomposant en partie avec mise en liberté de brome. Lorsque ses vapeurs sont envoyées en même temps que de l'hydrogène sur du nickel chauffé à 300-320°, il se dégage des fumées abondantes d'acide bromhydrique.

Les gaz ne contiennent pas d'acétylène. On condense par refroidissement un liquide qui commence à bouillir à 110°. Jusqu'à 150°, on sépare par distillation 1/5 du produit. Les 4/5 restant, sont formés par du liquide primitif non transformé. En l'hydrogénant

de nouveau sur le nickel, on obtient une nouvelle quantité de liquide bouillant de 110 à 150°. Et ainsi de suite, 100 grammes de tétrabromure d'acétylène ont été hydrogénés jusqu'à ce qu'il n'en reste plus qu'une vingtaine de grammes non transformé.

La fraction 110-150°, rectifiée a passé presque toute entière à 110-115°; c'est le *dibromure d'éthylène*, CHBr=CHBr, qui bout à 110-112°.

D'autre part, les gaz entraînés par l'hydrogène, barbotant dans du brome ont décoloré ce dernier et il s'est reformé du tétrabromure d'acétylène, bouillant à 239°.

Ce fait montre qu'une portion importante de dibromure d'acétylène avait échappé à la condensation.

Comme dans le cas du dérivé tétrachloré, le tétrabromure d'acétylène, fournit par l'hydrogène au contact du nickel, le dibromoéthylène :

$$CHBr^2.CHBr^2 + H^2 = 2HBr + CHBr=CHBr.$$

On prépare ordinairement ce dérivé dibromé par action de la poudre de zinc et l'alcool sur le tétrabromure d'acétylène.

On pouvait se demander ce que deviendrait ce dérivé tétrabromé lorsque ses vapeurs seraient seules catalysées sur du chlorure de baryum, chauffé à 400-420°. On constate un dégagement de vapeurs de brome, accompagnées de gaz bromhydrique, et l'on recueille un produit rouge qui, après lavage à la soude et à l'eau devient incolore. Sa rectification fournit d'abord un liquide distillant de 110 à 115°; c'est le *dibromoéthylène*; puis entre 150-160°, on recueille une fraction importante du produit dont la densité prise à 25° est égale à 2,5115 ; elle correspond au *tribromoéthylène* $CHBr=CBr^2$, souillé d'un peu de dibromure. Enfin au-dessus de 165°, il reste une petite portion de liquide primitif non transformé.

Ces résultats montrent que la décomposition catalytique du tétrabromoacétylène au contact du chlorure de baryum bien sec fournit deux réactions bien différentes : la première qui se fait avec simple départ de brome en donnant le dibrométhylène :

$$CHBr^2.CHBr^2 = Br^2 + CHBr=CHBr.$$

la seconde, qui fait perdre au composé primitif, une molécule d'acide bromhydrique, ce qui conduit au tribromoéthylène qui bout à 163°.

$$CHBr^2.CHBr^2 = HBr + CHBr=CBr^2.$$

3° *Chlorodibromopropane* $CH^2Br.CBrCl.CH^3$. L'hydrogénation

directe du chloracétol $CH^3CCl^2CH^3$, sur le nickel à 300°, conduit surtout au chlorure éthylénique $CH^2=CClCH^3$ bouillant à 35°. Ses vapeurs se dissolvent facilement dans le brome placé sous l'eau et l'on obtient le *β-chloro-α.β-dibromopropane*, $CH^2Br.CBrCl.CH^3$, bouillant à 170°.

La décomposition catalytique du chloracétol sur du chlorure de baryum, fournit également ce chlorure éthylénique β, en majeure partie, que l'on dissout dans le brome.

Ayant préparé par ces deux procédés 80 grammes de chlorodibromopropane, je l'ai soumis à l'hydrogénation sur nickel à 300-320°. On constate un dégagement de vapeurs acides qui donnent un précipité jaune avec le nitrate d'argent. Par refroidissement, il se condense un liquide qui abandonne déjà vers 40° une petite quantité de produit absorbable par le brome. D'autre part, les gaz en barbotant dans du brome, le décolorent et il se forme du β-chloro-α.β-dibromopropane, bouillant à 170°.

Ces faits montrent que dans l'hydrogénation directe du dérivé chlorobromé, il se forme du *β-chloro-α-propène*, et que c'est l'enlèvement du brome qui est le plus facile à réaliser.

4° *Dichlorodibromoacétylène* CHClBr.CHClBr. J'ai préparé ce composé chlorobromé en saturant par du brome en excès, 100 gr. de dichloroéthylène, CHCl=CHCl, placés sous une couche d'eau. La réaction se fait avec un fort échauffement. On obtient ainsi un liquide incolore qui distille sans décomposition à 190-192°.

Lorsqu'on entraîne ses vapeurs par de l'hydrogène en excès, sur du nickel chauffé à 300-320°, il se dégage des fumées d'hydracide. En barbotant dans du nitrate d'argent, elles fournissent un précipité jaune. A la sortie du tube à catalyse, on condense un liquide d'où l'on peut isoler par simple distillation une certaine quantité de *α.β-dichloro-éthylène*, CHCl=CHCl. Une portion du produit primitif est restée inchangée. Mais les vapeurs entraînées par l'hydrogène, traversant une couche de brome le décolorent rapidement et le liquide lourd ainsi obtenu bout à 190°. Il s'est reformé de l'α.β-dichloro-α.β-dibromoacétylène.

On voit que l'action de l'hydrogène sur le dichlorodibromoacétylène symétrique enlève de préférence les atomes de brome et conduit à l'α.β-dichloroéthylène :

$$CHClBr.CHClBr + H^2 = 2HBr + CHCl=CHCl.$$

5° *Trichlorodibromoacétylène* $CHClBrCCl^2Br$. En ajoutant à du brome placé sous l'eau un excès de trichloréthylène, $CHCl=CCl^2$, on obtient au bout de quelques minutes un liquide sensiblement

incolore. Par distillation, on enlève d'abord le dérivé chloré en excès jusqu'à 130°. Le reste du liquide rectifié sous pression réduite passe sans décomposition à 125-126° sous 85 mm. C'est l'*α.β.β-trichloro-α.β-dibromoacétylène*.

Les vapeurs hydrogénées sur le nickel à 300°, fournissent des fumées abondantes d'acide bromhydrique entraînant une forte proportion de liquide volatil qui échappe à la condensation. On obtient un produit que l'on recueille à la sortie du tube; il est formé par du trichloréthylène bouillant à 88-90°, mélangé à du composé primitif non transformé.

Comme dans le cas précédent, l'hydrogénation du composé chlorobromé a eu pour effet d'enlever le brome sans toucher au chlore :

$$CHClBr.CCl^2Br + H^2 = 2\,HBr + CHCl{=}CCl^2.$$

La catalyse directe du trichlorodibromoacétylène sur du chlorure de baryum, chauffé à 400°, conduit à un résultat identique. Ce composé se dissocie complètement en brome et trichloréthylène, sans qu'il se produise de réaction secondaire :

$$CHClBr.CCl^2Br = Br^2 + CHCl{=}CCl^2.$$

On voit que l'hydrogénation directe des dérivés polyhalogénés des hydrocarbures aliphatiques a lieu d'une manière identique à celle du sesquichlorure de carbone C^2Cl^6, Il se forme toujours un carbure éthylénique polyhalogéné; les halogènes qui sont enlevés disparaissent sous forme d'hydracides.

Lorsque des halogènes différents sont fixés en même temps sur les atomes de carbone, ce sont les plus lourds qui sont les premiers entraînés par l'hydrogène.

La décomposition catalytique des dérivés polyhalogénés effectuée sur le chlorure de baryum sec, peut conduire à deux réactions distinctes : l'une qui enlève une molécule d'hydracide, la seconde qui a lieu avec simple départ d'halogènos. On obtient toujours un carbure éthylénique halogéné. Dans certains cas, c'est la seconde réaction qui a lieu uniquement.

N° 57. — Recherches sur le sulfure d'éthyle β.β-bichloré; par MM. Marcel DELÉPINE, Paul FLEURY et Lucien VILLE.

(25.5.1921)

On sait que le sulfure d'éthyle β.β-dichloré $S(CH^2.CH^2Cl)^2$ a été préparé industriellement par l'union de l'éthylène avec le chlorure

de soufre ordinaire Cl^2S^2 ou avec le chlorure de soufre amené à la composition Cl^2S par addition convenable de chlore, ou enfin par éthérification du thiodiglycol $S(CH^2.CH^2OH)$ au moyen de l'acide chlorhydrique :

$$2CH^2=CH^2 + Cl^2S^2 = S(CH^2.CH^2Cl)^2 + S$$

$$2CH^2=CH^2 + Cl^2S = S(CH^2.CH^2Cl)^2$$

$$S(CH^2.CH^2OH) + 2CHl = S(CH^2.CH^2Cl)^2 + 2H^2O$$

Ayant eu à examiner de nombreux échantillons de ces préparations, nous avons fait certaines observations que nous désirons exposer.

I. *Soufre oxydable en acide sulfurique.* — Les produits préparés avec les chlorures de soufre ne sont jamais purs d'emblée; ils contiennent toujours un excès de soufre, soit que celui-ci reste dissous, soit qu'il existe combiné sous forme de $S=S(CH^2.CH^2Cl)^2$ comme on l'a suggéré, ou même de quelques impuretés encore plus riches en soufre. Le sulfure d'éthyle β.β-bichloré est solidifiable à température pas très basse (14°,1-14°,15 d'après nos expériences); par chauffage avec l'eau à 80-100° il se saponifie complètement en quelques heures; or, si l'on part d'un échantillon industriel cristallisant, par exemple, vers 8-10°, on peut se rendre compte que c'est dans la partie liquide que le soufre s'accumule et que, de plus, ce soufre y existe, au moins partiellement, sous la forme oxydable dont il est question plus bas. Voici les résultats obtenus en soumettant à la congélation dans un mélange réfrigérant de glace et de sel un produit industriel de bonne qualité :

	S 0/0.	Cl 0/0.	S oxydable.	Cl hydrolys.
Produit brut.....	24.0	42.6	3.6	39.0
Partie liquide séparée par congélation.	31.4	38.0	13.2	»
	31.5	37.8	14.3	»
Théorie pour $S(CH^2.CH^2Cl)^2$.	20.12	44.65	0	44.65

Les parties liquides contiennent des matériaux encore plus sulfurés et moins chlorés que ceux de la partie non solidifiable dans un mélange réfrigérant; on peut, par exemple, en séparer par l'alcool absolu une huile insoluble, noire, visqueuse, ne se solidifiant pas, ni ne laissant séparer de soufre après plusieurs mois et qui donne : S 0/0, 55.2; Cl 0/0, 22.5; S oxydable, 37 0/0.

Il est inutile de s'appesantir sur ces particularités, mais il convient de faire observer que, dans des conditions convenables, le sulfure d'éthyle β.β-dichloré pur ou préparé par le thioglycol ne

fournit pas d'acide sulfurique si on l'oxyde, alors que les préparations faites avec les chlorures de soufre en engendrent toujours. Voici comment on peut procéder pour évaluer ce soufre oxydable en acide sulfurique :

On pèse dans une fiole conique ou un ballon $0^{gr},5$ à $0^{gr},8$ de substance; on ajoute un gramme environ de bichromate de potassium pur, pulvérisé, et 15 cm^3 d'acide azotique pur à 36°. On agite bien, jusqu'à ce que le tout se dissolve, ce qui demande quelques minutes. Il peut y avoir, ou non, réaction spontanée, mais l'oxydation se produit sûrement au bain-marie bouillant; on chauffe pendant deux heures, en réajoutant au besoin du bichromate si l'on juge que la liqueur est devenue trop bleue. Après ce temps, on réduit le chromate restant par quelques gouttes d'alcool, on dilue et on filtre, s'il y a lieu, pour récolter des parcelles de soufre qui ont pu résister (on les pèsera à part ou on les oxydera par le brome, etc.). La liqueur étant presque neutralisée ensuite par l'ammoniaque, on la dilue fortement et on en précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Le sulfate de baryum entraine un peu de chrome dont on ne s'est pas soucié.

On a ainsi trouvé pour les produits industriels faits avec le chlorure de soufre chloré 3 0/0 environ de soufre oxydable, pour ceux faits avec le chlorure Cl^2S^2, 5 à 14 0/0.

Il a été vérifié que le sulfure d'éthyle β.β-dichloré ne dissolvait à saturation à froid que 1 0/0 au plus de soufre. Le soufre oxydable que l'on trouve existe donc vraisemblablement sous forme de combinaisons (certains auteurs ont dit qu'il était colloïdal).

Le résultat net des expériences précédentes a été d'établir une distinction facile entre les sulfures d'éthyle β.β-bichlorés au point de vue de leur fabrication et, partant, par une simple oxydation, d'en fixer l'origine.

II. Quand on distille les produits industriels préparés avec les chlorures de soufre, il se dégage toujours de l'acide chlorhydrique en quantités non négligeables, plusieurs centièmes; l'opération doit d'ailleurs être faite dans le vide si on veut la réussir; il reste dans le ballon distillatoire une masse foncée résineuse très riche en soufre. Le sulfure d'éthyle β.β-dichloré passe à 109° sous 20 mm.

Certaines préparations fournissent jusqu'à 85 0/0 d'un liquide cristallisant dès 10-13°, mais on n'obtient jamais d'emblée le produit pur qui fond à 14°,1-14°,15. Le produit solide distillé est accompagné de parties encore liquides à 0°; nous avons traité un peu plus d'un kgr. de distillat en vue d'étudier ces parties liquides,

car certains auteurs ont proposé de calculer la richesse en sulfure pur des produits distillés en supposant que la constante cryoscopique est 58 et que le liquide imprégnant est un sulfure tétrachloré.

Nous avons donc refroidi notre distillat à 0° et l'avons égoutté à cette température ; les parties liquides (près de 200 gr.), ont été fractionnées dans le vide, ce qui a permis d'en retirer encore une notable quantité de sulfure d'éthyle β.β-dichloré pur, solidifiable à 0° ; les parties liquides séparées à 0° ont été refroidies à — 15°, puis essorées à cette température ; les nouvelles portions liquides ont été fractionnées par distillation. Elles ont passé depuis 106-108° jusqu'à 150° sous 20 mm. dans des proportions et avec les propriétés indiquées dans le tableau dressé plus bas. La plupart des fractions cristallisaient encore à — 10° ; chacune d'elles a été refroidie à — 23° dans le chlorure de méthyle et on en a aspiré la partie liquide pour en reprendre la densité et en déterminer la teneur en soufre et en chlore, ainsi que le chlore hydrolysable par contact avec de l'eau à 80° pendant plusieurs heures.

Tous ces résultats sont rassemblés dans le tableau ci-joint :

Fractionnement du liquide essoré à — 15°.				Parties liquides à — 23°, venant des portions précédentes			
Eb. 20 mm.	Poids	$D_{20°}$	Crist. à — 10°.	D_{20}	S 0/0	Cl 0/0	Cl hydrol.
106-108°	13gr	1.319	+	1.323	20.24	44.64	27.3
108-110	24	1.322	+	1.335	19.62	46.62	28.0
110-112	16	1.328	+	1.338	19.44	47.10	29.0
112-115	25	1.328	abond.	1.345	19.50	46.45	26.6
115-120	11	1.334	+	»	20.36	46.50	26.6
120-130	7	1.338	pas	»	»	»	37.0
130-150	3	1.378	pas	»	»	»	»
Pour $S(CH^2.CH^2Cl)^2$ pur, on aurait				1.268	20.12	44.65	44.65

Nous avons été surpris de voir qu'en somme le point d'ébullition, la densité et surtout les teneurs en chlore et en soufre s'éloignaient relativement peu de ceux du sulfure d'éthyle β.β-dichloré lui-même. Le chlore hydrolysable est beaucoup moindre ; une partie doit, d'ailleurs, être attribuée à du sulfure dichloré encore présent. Dans une expérience portant sur une dizaine de grammes d'huile nous avons eu une portion non hydrolysable qui

contenait S 0/0 19.60, Cl 0/0 47.60, c'est-à-dire toujours à peu près les mêmes chiffres; cela n'a rien d'étonnant puisque du produit total nous avons dû saponifier des parties ayant à peu près la même composition que lui.

Le soufre oxydable en acide sulfurique par le mélange chromico-nitrique a été trouvé très faible, de l'ordre de 0,5 0/0.

Il est vraisemblable que les portions liquides à basse température contiennent ou des isomères tels que :

$$Cl.CH^2.CH^2.S.CHCl.CH^3, \qquad CH^3.CHCl.S.CHCl.CH^3$$

ou plutôt des composés, tels que :

$$S(CH=CHCl)^2, \qquad ClCH^2.CH^2.S.CH=CHCl,$$
$$CH^2=CCl.S.CHCl.CH^3, \text{ etc.}$$

La formation de ce dernier genre de composés s'expliquerait par la présence initiale dans le produit industriel de combinaisons plus chlorées, comme :

$$S(CHCl.CH^2Cl)^2, \quad S(CH^2.CHCl^2)^2, \quad Cl^2CH.CH^2.S.CH^2.CH^2Cl, \text{ etc.}$$

qui perdraient de l'acide chlorhydrique à la distillation, ce qui est un fait constant.

On n'est pas fondé à mettre en avant l'existence de combinaisons plus complexes, car la cryoscopie des parties liquides dans le benzène a fourni des valeurs de l'ordre de celles du sulfure d'éthyle β.β-dichloré pur : [Trouvé : 149 à 161, au lieu de 159 pour $S(CH^2.CH^2Cl)^2$].

III. Nous avons enfin déterminé la constante cryoscopique du sulfure d'éthyle β.β-dichloré afin de nous rendre compte de la quantité probable d'impuretés, telles que les liquides précédents, qui concourent à l'abaissement du point de congélation. Nos expériences ont été faites en ajoutant à un poids donné de sulfure pur des quantités croissantes de tétrachlorure de carbone, de benzène, de chlorobenzène et de sulfure de carbone; nous avions aussi en vue la détermination directe de la quantité de ces corps à ajouter pour maintenir le sulfure liquide à des températures pouvant aller jusqu'à 0° et même au-dessous. Nous avons réuni, à cet effet, un assez grand nombre de déterminations, nous n'en rapportons que quelques-unes.

Nous avons reconnu tout de suite que la formule de Raoult $\Delta t = KC : M$ ne convient pas dès que les abaissements sont un peu forts; on obtient une meilleure constante en rapportant la concentration C à la totalité de la solution au lieu de 100 gr. de solvant,

soit $\Delta t = K_1\ C \times 100 : (100 + C)\ M$. C'est la formule de Louguinine et Dupont (1), soit $\Delta t = K_2\ n : (n + N)$, dans laquelle n et N désignent les nombres respectifs de molécules du corps dissous et du dissolvant, qui suit le mieux les données expérimentales.

Voici quelques exemples rassemblés en tableau. Dans la première colonne est indiquée la quantité c de corps dissous en 100 gr. de sulfure d'éthyle β.β-dichloré, dans la seconde l'abaissement Δt du point de congélation, dans les 3e, 4e et 5e, les K, K_1, K_2 respectivement définis dans les lignes précédentes. On simplifie les calculs en observant que K_1 et K_2 se déduisent de K par les formules suivantes, dans lesquelles M représente le poids moléculaire du corps dissous et M_S celui du solvant.

Sachant que $K = \frac{\Delta t\, M}{c}$, on a aussi :

$$K_1 = \Delta t\, M \left(\frac{100 + c}{100\, c}\right) = K\left(1 + \frac{c}{100}\right)$$

$$K_2 = \Delta t\, \frac{n + N}{n} = \Delta t \left(1 + \frac{100 : M_s}{c : M}\right) = \Delta t + 0{,}629\, K$$

CCl^4 0/0.	Δt.	K.	K_1.	K_2.
0.95	0°395	64.03	64.63	40.66
3.89	1.495	59.18	61.38	38.71
9.76	3.315	52.78	57.93	36.53
18.50	5.705	47.49	56.28	35.56
33.3	8.91	41.34	55.10	34.91
95.8	16.84	27.07	53.00	33.86
C^6H^6 0/0.				
0.876	0.64	56.98	57.48	36.48
1.862	1.36	56.97	58.03	37.19
6.075	3.95	50.71	53.79	35.85
17.400	10.38	46.53	54.61	39.64
27.000	14.80	42.75	54.29	41.69
C^6H^5Cl 0/0.				
1.06	0.57	60.45	61.00	38.97
3.08	1.59	58.08	59.86	38.12
7.08	3.42	54.34	58.18	37.59
25.07	10.12	45.41	56.80	38.68
52.07	17.16	37.07	56.37	40.47
CS^2 0/0.				
14.7	8.58	44.35	50.87	36.47
24.0	11.92	37.74	46.80	35.65

(1) W. Louguinine et G. Dupont (*Bull. Soc. Chim.*, 1912 (4), t. 11, p. 904).

On voit que K_2 est aux environs de 38; à cette valeur correspondrait un K de Raoult = 60,4; en fait, ce nombre introduit dans les expériences où l'abaissement ne dépasse pas 2° conduirait pour les poids moléculaires du corps dissous à des valeurs fort acceptables. La valeur 38 introduite dans les calculs donnerait :

$$M = 1,59\,c\left(\frac{38}{\Delta t} - 1\right)$$

$$\Delta t = \frac{6042\,c}{100\,M + 159\,c}$$

et conduirait à des approximations que les tableaux précédents laissent prévoir.

Nous doutons d'ailleurs que l'on se serve du sulfure d'éthyle β β-bichloré comme solvant cryoscopique, car ce n'est autre chose que l'ypérite; cela suffira pour souligner les minuties qu'a exigées le présent travail, exécuté pendant guerre.

Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 58. — Sur la condensation de l'éther monochloracétique avec le magnésium en présence d'éther acétique, par MM. Marcel SOMMELET et J. F. HAMEL.

(23.4.1921.)

L'un de nous (1) a montré, dans un travail récemment publié, que l'acétate d'éthyle monochloré se condense avec lui-même, en présence de magnésium activé par le chlorure mercurique en donnant naissance à l'éther acétylacétique γ-chloré. La transformation s'explique en supposant qu'elle s'effectue en deux étapes : combinaison du magnésium avec une partie de l'éther halogéné et formation du dérivé organomagnésien $ClMg\text{-}CH^2\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5$, puis réaction de cet organomagnésien sur l'éther halogéné resté libre, ce dernier n'entrant alors en jeu que par sa fonction éther-sel :

$$ClCH^2\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5 + ClMg\text{-}CH^2\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5$$

$$= ClCH^2\text{-}\underset{\underset{OC^2H^5}{|}}{\overset{\overset{OMgCl}{|}}{C}}\text{-}CH^2.CO^2.C^2H^5$$

C'est ce produit final qui, sous l'action de l'eau, se dissocie avec libération de l'éther acétylacétique γ-chloré.

(1) Voir *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. 29, p. 390.

Cette condensation s'effectue avec le même résultat, au rendement près, que l'on opère en milieu éthéré, benzénique ou chloroformique, et, dans chacun de ces cas, l'éther γ-halogéné est le seul produit isolable qui se forme en quantité importante. On n'a pas pu, en particulier, mettre en évidence l'éther acétylacétique.

C'est l'effet contraire que l'on observe, quand on effectue la condensation de l'éther acétylacétique monochloré sous l'influence du magnésium, en présence d'éther acétique : il ne se forme, en quantité importante, que de l'éther acétylacétique.

Pour traduire ce fait en équation, l'hypothèse la plus simple à invoquer est que, comme plus haut, l'éther chloracétique donne d'abord naissance au magnésien $ClMgCH^2-CO^2-C^2H^5$, mais que, dans le cas présent, au cours de la deuxième phase de la transformation, l'action de ce magnésien ne porte pas sur l'éther chloracétique présent, mais sur l'acétate d'éthyle lui-même. On aurait alors :

$$CH^3-CO^2-C^2H^5 + ClMg-CH^2-CO^2C^2H^5 = CH^3-\underset{\underset{OMgCl}{|}}{\overset{\overset{OC^2H^5}{|}}{C}}-CH^2-CO^2C^2H^5$$

Mais on peut, en tenant compte de certaines indications fournies par la littérature, interpréter ces faits en recourant à une autre hypothèse. R. Stolle (1) a constaté, en effet, que dans l'action du magnésium sur l'éther bromacétique, il y a production d'un mélange d'éther acétylacétique et de son dérivé γ-bromé,

Etant donnée la formation signalée plus haut de l'éther acétylacétique γ-chloré qui se produit dans l'action du magnésium sur l'éther chloracétique, la présence constatée de l'éther bromé correspondant, quand on remplace l'éther chloracétique par l'éther bromacétique, est le résultat d'une évolution régulière de la transformation. Mais, à moins de faire appel à une réduction particulière se produisant, au cours de la condensation, aux dépens de l'éther acétylacétique γ-bromé, il ne semble guère possible d'expliquer, de façon simple, l'apparition de l'éther acétylacétique lui-même, sans admettre l'existence, dans le produit final de la condensation, du dérivé magnésien :

$$BrMg-CH^2-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$$

qui l'engendrerait, lors de l'intervention de l'eau.

(1) R. Stolle, *Zeit. f. angew. Chem.*, 1906, t. 1, p. 456 ; *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 9 4.

D'ailleurs, cette hypothèse se trouve justifiée par les observations suivantes : J. Zeltner et S. Reformatsky (1) avaient tenté de remplacer, pour la condensation des éthers-sels bromés avec les aldéhydes, le zinc par le magnésium et ils avaient, au cours de leurs essais, remarqué la formation de produits accessoires. Cherchant à déterminer la nature de ces derniers, ils firent réagir l'éther α-bromoisobutyrique seul sur le magnésium en milieu éthérobenzénique : dans ces conditions, deux molécules de l'éther bromé réagirent l'une sur l'autre, avec formation d'éther tétraméthylacétylacétique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CBr\text{-}CO^2C^2H^5 \xrightarrow{+\,Mg} \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CO\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

J. Salkind et, plus particulièrement, J. Zeltner (2) donnèrent l'explication complète de cette réaction.

Le magnésium conduit d'abord au magnésien de l'éther α-bromoisobutyrique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C(MgBr)\text{-}CO^2C^2H^5$$

puis, celui-ci réagit sur lui-même molécule à molécule, en donnant un composé qui doit répondre à la constitution suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C(MgBr)\text{-}\overset{\overset{OC^2H^5}{|}}{\underset{\underset{OMgBr}{|}}{C}}\text{-}(CH^3)^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

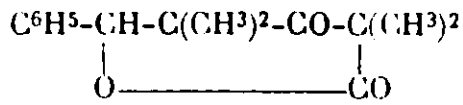
L'existence de ce composé a été mise en évidence en soumettant à son action l'aldéhyde benzoïque, sur la double liaison C=O de laquelle il se fixe, grâce à sa nature de dérivé organomagnésien vrai, en donnant le produit d'addition :

$$C^6H^5\text{-}\underset{\underset{OMgBr}{|}}{CH}\text{-}C(CH^3)^2\text{-}\overset{\overset{OC^2H^5}{|}}{\underset{\underset{OMgBr}{|}}{C}}\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

(1) J. Zeltner et S. Reformatsky, *Journ. Russe*, 1906, t. **38**, p. 103; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1908, t. **4**, p. 854.

(2) J. Salkind, *Journ. Russe*, 1906, t. **38**, p. 97; *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), t. **4**, p. 853; J. Zeltner *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 589; *Journ. f prakt. Ch.*, 1908, t. **78**, p. 97.

qui se décompose au contact de l'eau, pour engendrer la lactone :



Il résulte de cet ensemble de faits qu'en ce qui concerne la réaction étudiée par nous, on ne peut pas assurer de façon certaine que l'éther acétique participe à la réaction. Dans le but d'élucider cette question de l'intervention ou de la non-intervention de ce dernier éther, nous avons effectué deux sortes d'essais.

Nous avons d'abord mis à réagir l'éther chloracétique sur le magnésium activé en présence d'un éther-sel de poids moléculaire plus élevé que l'éther acétique ; nous avons choisi l'éther isovalérique. Deux alternatives étaient possibles : suivant la première, la réaction devait s'effectuer uniquement, comme il a déjà été indiqué, aux dépens de l'éther chloracétique, l'éther isovalérique ne devant jouer que le rôle de solvant, et, par conséquent, conduire à l'éther acétylacétique ; suivant la deuxième, l'éther isovalérique devait jouer un rôle actif dans la condensation et participer à la formation d'éther isovalérylacétique.

La condensation effectuée au moyen de l'éther chloracétique et de magnésium activé, en présence de l'isovalérate d'éthyle, s'effectue moins facilement que dans le cas de l'éther acétique ; des produits formés, on isole une très faible quantité d'un éther β-cétonique bouillant vers 104-106° sous 12 mm. Ce produit donne naissance, au contact d'une solution aqueuse saturée d'acétate de cuivre, à un dérivé cuprique, exempt de chlore et fusible vers 150° en tube capillaire. Mais plusieurs essais n'ont donné qu'une très faible quantité de ce sel de cuivre et nous n'avons pas pu en faire un examen plus approfondi.

Nous avons ensuite traité par un chlorure d'acide, le chlorure de benzoïle, le produit brut de la réaction effectuée dans l'éther acétique. Si, en effet, celui-ci contenait le dérivé magnésien :

$$ClMgCH^2-C(O-C^2H^5)(O-MgCl)-CH^2CO^2C^2H^5$$

le chlorure d'acide devait donner lieu à la production d'un dérivé γ-acidylé de l'éther acétylacétique

$$R-COCl + ClMgCH^2-C(OMgCl)(OC^2H^5)-CH^2-CO^2C^2H^5$$
$$= MgCl^2 + R-CO-CH^2-C(OMgCl(OC^2H^5)-CH^2-CO^2C^2H^5$$

Au cas où il n'aurait renfermé que le dérivé :

$$CH^3-C(OMgCl)(OC^2H^5)-CH^2-CO^2C^2H^5$$

résultant d'une entrée en jeu de l'éther acétique, le chlorure d'acide devait conduire à d'autres résultats. Or, le chlorure de benzoïle réagit, dans ces conditions, de façon assez complexe, et, on peut finalement caractériser les éthers benzoïque, benzoylacétique et α-benzoylacétylacétique, en proportions variables d'ailleurs suivant les opérations.

L'éther benzoylacétique provient, sans doute, de la réaction du chlorure de benzoïle sur le dérivé magnésien, encore présent, de l'éther chloracétique :

$$C^6H^5\text{-}COCl + ClMgCH^2\text{-}CO^2C^2H^5 = MgCl^2 + C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

Quant à l'éther α-benzoylacétylacétique, sa formation porterait à croire à la présence du dérivé :

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ MgCl \end{array}$$

dans le produit de réaction ; ce fait n'est pas impossible puisque, comme on sait, l'éther acétylacétique réagit sur les combinaisons magnésiennes pour donner des dérivés de cet ordre.

Quant au benzoate d'éthyle qui se produit, ici, de façon constante, sa formation est probablement due à l'action du chlorure de benzoïle sur le groupe $-OC^2H^5$ mobile du dérivé magnésien intermédiaire. L'équation suivante rendrait compte de ce fait :

$$\begin{aligned} &CH^3\text{-}C(OMgCl)(OC^2H^5)\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + C^6H^5\text{-}COCl \\ &= MgCl^2 + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + C^6H^5\text{-}CO^2C^2H^5 \end{aligned}$$

En résumé, la non-formation d'éther γ-benzoylacétique rend probable le fait que, dans la réaction étudiée, la formation d'éther acétylacétique est due à la condensation de l'éther acétique avec le magnésien du chloracétate d'éthyle.

Partie expérimentale.

1° *Préparation d'éther acétylacétique par condensation de l'éther monochloracétique avec le magnésium, en présence d'éther acétique.*

On prend :

Chloracétate d'éthyle (1 mol.)	123gr
Ether acétique.....	176
Magnésium (1 atome)	24

Cette première partie de l'opération est conduite comme dans le

cas de la condensation dans l'éther anhydre (1). Le produit obtenu est une masse visqueuse, ne renfermant qu'une très faible quantité de magnésium. On décompose par l'eau, puis par une solution aqueuse à 10 0/0 d'acide sulfurique. On épuise par l'éther. L'éther est décanté, séché et évaporé. On rectifie. La majeure partie du produit bout de 70° à 91° sous 12 mm. On en fait le dérivé cuprique; ce dérivé, cristallisé dans le benzène, est exempt de chlore. Il fond à 184° au bloc Maquenne. Ce point de fusion coïncide avec celui d'un échantillon du dérivé cuprique obtenu au moyen de l'éther acétylacétique pur. A l'analyse, ce corps a donné les résultats suivants :

Dosage du cuivre : Subst., 0gr,4898; CuO, 0gr,1213. Soit en centièmes : Cu, 19,74. — Calculé pour $Cl^2H^{12}O^6Cu$: Cu, 19,62. — *Combustion :* Subst., 0gr,2923; CO^2, 0gr,4793; H^2O, 0gr,1502. Soit en centièmes : C, 44,72; H, 5,70. — Calculé : C, 44,85; H, 5,60.

Le dérivé cuprique, délayé dans l'éther, est décomposé par la quantité théorique d'acide sulfurique dilué. Les liqueurs acides sont épuisées par l'éther. Cet éther décanté, séché, est évaporé. On obtient de l'éther acétylacétique bouillant de 178° à 182°, surtout à 180° sons la pression ordinaire. Ce corps donne, avec le perchlorure de fer, en solution alcoolique, une coloration rouge foncé.

2° *Action du chlorure de benzoyle sur le produit de la condensation du chloracétate d'éthyle, avec le magnésium, en présence d'éther acétique.*

On prend :

Ether chloracétique	62gr
Ether acétique	88
Magnésium	12

On conduit la condensation comme dans le cas précédent et quand la réaction est terminée, on ajoute goutte à goutte dans le produit refroidi :

Chlorure de benzoyle	7gr,50

La réaction se produit avec dégagement de chaleur, puis on chauffe deux heures au bain-marie. Finalement, on obtient une masse visqueuse brun foncé; on la verse sur la glace puis on ajoute de l'acide sulfurique dilué jusqu'à acidité persistante. On

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, 1921 (4), t. 19, p.

épuise par l'éther. Les liqueurs éthérées entraînent une quantité notable d'acide benzoïque ; on l'élimine par des lavages avec une solution aqueuse à 10 0/0 de bicarbonate de potassium. Cette neutralisation doit être faite aussi complètement que possible; sinon le produit retient de l'acide benzoïque, qui gêne beaucoup lors de la distillation. Les liqueurs éthérées sont desséchées, puis évaporées. Le résidu est ensuite soumis à la distillation fractionnée dans le vide.

Plusieurs opérations ont été effectuées et conduites en suivant les indications précédentes. La rectification finale dans le vide indique toujours l'existence de trois points d'ébullition : l'un de 110° sous 15 mm ; le deuxième de 145° et le troisième de 165° sous la même pression. Cependant les proportions relatives qui distillent à ces diverses températures ne sont pas fixes pour les diverses opérations et l'on ne peut, par de nouvelles rectifications, caractériser de façon certaine par son point d'ébullition que l'éther benzoïque. La première fraction isolée par distillation dans le vide soumise à la distillation sous la pression ordinaire fournit toujours une portion abondante bouillant à 212°. La saponification la transforme en acide benzoïque caractérisé par son point de fusion, 127°, et en alcool éthylique caractérisé par sa transformation en iodoforme. Quant aux portions supérieures, elles sont toujours formées d'un mélange de deux éthers β-cétoniques qu'on ne peut séparer par simple rectification. Ce mélange donne avec la solution aqueuse saturée d'acétate de cuivre un dérivé cuprique mixte; la cristallisation fractionnée dans le benzène ne permet pas, dans tous les cas, de séparer exactement chacun des deux dérivés cupriques. On a pu cependant les caractériser de façon évidente dans certaines opérations.

De ces deux dérivés cupriques, l'un est de couleur *vert* jaunâtre ; il fond en tube capillaire à 172°. Il est très soluble dans le benzène chaud, moins soluble à froid. Si on le compare au dérivé cuprique de l'éther benzoylacétique, on trouve des analogies dans l'aspect, dans la solubilité dans le benzène, dans le point de fusion qui est de 175° pour le dérivé cuprique de l'éther benzoylacétique. Le mélange des deux fond à 173-174°. L'analyse de ce corps desséché à l'étuve à 100° a donné les résultats suivants :

Dosage du cuivre : Subst., 0gr,7867; CuO, 0gr,1279. — *Combustion* : Subst., 0gr,3442 ; CO^2, 0gr,7630 ; H^2O, 0gr,1562. Soit en centièmes : Cu, 13,83 ; C, 60,45; H, 5,04. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O^6Cu$: Cu, 14,15 ; C, 59,32 ; H, 4,94.

Le second dérivé cuprique est de couleur *bleu* clair et fond à 224° en

tube capillaire. Il est moins soluble dans le benzène chaud que le dérivé du benzoylacétate. Ses propriétés le rapprochent du dérivé cuprique de l'éther α-benzoylacétylacétique qui fond lui-même à 223-224° (1). Son mélange avec ce dernier, fond à 222°. L'analyse de ce corps, desséché à l'étuve à 100°, donne les résultats suivants :

Dosage du cuivre : Subst., 0gr,4933 ; CuO, 0gr,0731. — *Combustion* : 0gr,4713 ; CO^2, 0gr,1,0102 ; H^2O, 0gr,2245. Soit en centièmes : Cu, 11,79 ; C, 58,45 ; H, 5,29. Calculé pour $C^{26}H^{28}O^6Cu$: Cu, 11,90 ; C, 58,97 ; H 4.01.

Pour identifier le benzoylacétylacétate d'éthyle obtenu dans cette réaction, on l'a comparé avec le benzoylacétylacétate d'éthyle, préparé en suivant la méthode indiquée par MM. Bouveault et Bongert, pour les chlorures d'acides gras (2), en faisant agir le chlorure de benzoyle sur le dérivé sodé de l'éther acétylacétique : On prend :

Ether sec	175gr
Sodium en fil.....	6
Ether acétylacétique (1/4 mol.).....	32gr,50

On introduit l'éther sec et le sodium dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, puis on y verse en une seule fois, tout l'éther acétylacétique, soigneusement rectifié. Quand le sodium a disparu pour faire place au dérivé sodé, on laisse tomber peu à peu, au moyen d'un tube à brome, le chlorure d'acide, en agitant. Après réaction, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus de réaction acide au tournesol, après action de l'eau.

On décompose par l'eau, on épuise par l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther est formé du mélange des deux dérivés acylés au carbone (C-acylé) et à l'oxygène (O-acylé) qu'on sépare au moyen d'une solution de soude à 8 0/0, dans laquelle le dérivé C-acylé est seul soluble. On ajoute peu à peu ce réactif pour éviter l'échauffement et on recommence ce lavage jusqu'à ce que la liqueur alcaline ne dissolve plus sensiblement d'huile. Le résidu constitue le dérivé O-acylé. Les solutions alcalines réunies sont acidulées par l'acide chlorhydrique étendu ; le dérivé C-acylé est remis en liberté, mais il est accompagné d'éther acétylacétique et d'une certaine quantité d'acide benzoïque provenant de la saponification par l'alcali d'une partie du dérivé O-acylé.

(1) James *Lieb. Ann. d. Chem.*, t. **226**, p. 202 ; H. von Pechmann, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 410 et 1046.

(2) Bouveault et Bongert, *Bull. Soc. chim.*, 1902 (3), t. **27**, p. 1044.

La couche huileuse additionnée du produit extrait par l'éther de la solution chlorhydrique est lavée avec une solution de carbonate de sodium à 10 0/0, puis à l'eau ; on évapore l'éther et on distille dans le vide ; on obtient quelques gouttes de produit passant de 66° à 80° sous 10 mm. C'est de l'éther acétylacétique. De 80° à 160°, il ne passe rien. De 160° à 170°, on recueille du benzoylacétate d'éthyle.

Le dérivé cuprique de ce benzoylacétylacétate d'éthyle a présenté les mêmes constantes physiques que celui préparé par action du chlorure de benzoyle sur le produit de la condensation du chloracétate d'éthyle par le magnésium dans l'éther acétique.

N° 59. — Condensation des éthers-sels avec les éthers des acides α-bromés en présence du zinc (1). Ether γ-éthoxyacétylacétique ; M. Marcel SOMMELET.

(24.5.1921)

J'ai indiqué, il y a quelques années (2) une méthode de préparation des homologues α-substitués de l'éther γ-éthoxyacétylacétique de formule générale $C^2H^5O.CH^2\text{-}CO\text{-}C(R_1)(R_2)\text{-}CO^2C^2H^5$. Elle consiste à appliquer au nitrile éthoxyacétique la réaction indiquée par E. E. Blaise (3), c'est-à-dire à faire réagir sur ce composé les éthers-sels des acides α-bromés en présence du zinc : j'ai pu préparer, de cette façon, les éthers α-méthyl-, α-éthyl-, αα-diméthyl-γ-éthoxyacétylacétiques en utilisant respectivement les éthers propionique, butyrique et isobutyrique α-bromés.

Toutefois, ce procédé ne permet pas d'arriver à l'éther γ-éthoxyacétylacétique lui-même en condensant l'éther bromacétique et le nitrile éthoxyacétique en présence du zinc.

Pour obtenir cet éther β-cétonique, j'ai dû recourir à d'autres méthodes. J'ai essayé, successivement, de condenser, suivant le

(1) Les résultats des recherches décrites dans ce mémoire avaient déjà été publiés de façon succincte au *Bull. Soc. chim.* (4), t. **11**, p. 365; 1912, et aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. **154**, p. 706; **1912**. Dans la suite, la méthode indiquée ici pour la synthèse d'éthers β-cétoniques γ-alcoxylés a été utilisée par T. B. Johnson et différents collaborateurs pour la préparation de l'éther γ-éthoxyacétylacétique et de quelques-uns de ses homologues. Voir *Journ. of Biol. Chem.*, t. **14**, p. 307; 1913 ; *Am. chem. Soc.*, t. **35**, p. 582 et 585; 1913 ; t. **36**. p. 1742 ; 1914 ; t. **38**, p. 1844 ; 1916.

(2) M. Sommelet, *Bull. Soc. chim.*, 1910 (4), t. **7**, p. 1071 ; et 1911, t. **9**, p. 33.

(3) E. E. Blaise, *C. R.*, 1901. t. **132**, p. 39 et 478.

procédé de Claisen, l'éther éthoxyacétique avec l'éther acétique, puis, de faire réagir l'éther acétylacétique γ-chloré sur l'éthylate de sodium, et, enfin, de remplacer dans la méthode que j'avais déjà suivie, le nitrile éthoxyacétique par l'éther correspondant. De ces trois séries de tentatives, la dernière, seule, m'a permis d'arriver au résultat désiré.

On pouvait tout d'abord espérer qu'en mettant en présence de sodium un mélange d'éthoxyacétate et d'acétate d'éthyle, on donnerait lieu à la transformation :

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + CH^3\text{-}CO^2C^2H^5 \xrightarrow{+\,Na} C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

qui aurait conduit directement à l'éther β-cétonique cherché.

Mais, dans les conditions réalisées, il se forme, principalement, l'éther α.γ-diéthoxyacétylacétique, sans intervention de l'éther acétique :

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \xrightarrow{+\,Na} C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}CO^2C^2H^5$$

MM. Ch. Weissmann, H. Stephen et G. S. Agashe (1) furent plus heureux et arrivèrent à l'éther γ-éthoxyacétylacétique en effectuant la condensation sous la forme que lui ont donnée MM. Wahl et Doll (2).

Je ne suis pas parvenu davantage à cet éther en faisant réagir l'éther acétylacétique γ-chloré sur l'éthylate de sodium en présence de l'alcool. La transformation prévue :

$$C^2H^5ONa + ClCH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 = NaCl + C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

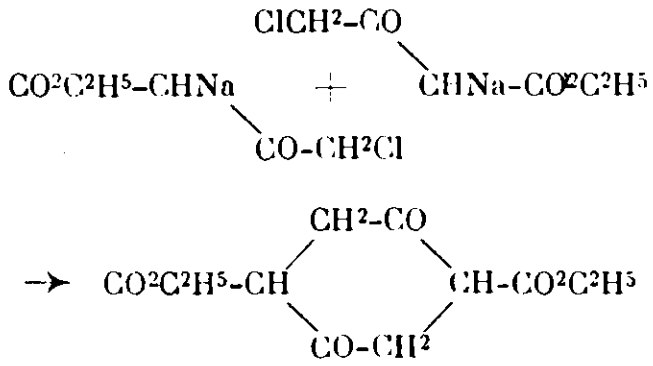
ne se réalise pas de façon marquée. Le seul composé isolable est l'éther succinylsuccinique (3), qui résulte, vraisemblablement, de la formation du dérivé sodé de l'éther halogéné, puis de l'entrée en

(1) Ch. Weissmann, H. Stephen et G. S. Agashe, *Chem. Soc.*, 1913, t. 103, p. 1855.

(2) A. Wahl et Doll, *Bull. Soc. chim.*, 1913, (4), t. 13, p. 205.

(3) M. Sommelet et P. Couroux, *Bull. Soc. chim.*, 1921, (4), t. 29, p. 402.

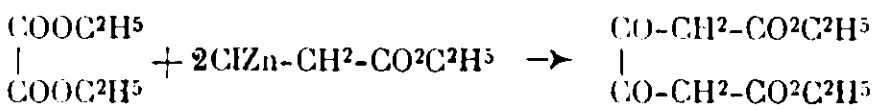
réaction mutuelle de deux molécules de ce dérivé :



Le remplacement, par cette voie, d'un atome d'halogène par un reste alcoxylé, dans de tels composés, ne semble possible que quand il y a impossibilité de formation de dérivé sodé. Conrad et Kreichgauer (1) ont pu transformer l'éther γ-bromo-α.α-diméthylacétylacétique en éther γ-méthoxylé en faisant réagir l'éther bromé sur le méthylate de sodium.

Enfin, comme je l'ai dit plus haut, j'ai fait réagir l'éther bromacétique sur l'éther éthoxyacétique en présence du zinc et j'ai réalisé ainsi, un procédé simple de préparation de l'éther γ-éthoxyacétylacétique.

L'étude de l'action des éthers des acides α-halogénés et du zinc sur les éthers-sels était restée limitée jusqu'ici aux éthers oxalique et formique de l'alcool ordinaire. Elle semble avoir été commencée par R. Fittig, C. Daimler et A. Keller (2) qui, remplaçant, dans la réaction primitive de Franklard et Duppa l'iodure alcoolique par un éther-sel halogéné, examinèrent la transformation que subit l'éther oxalique quand on le traite par l'éther chloracétique et le zinc amalgamé ; il y a alors production d'éther cétipique résultant du remplacement de chaque carboxéthyle de l'éther oxalique par une fonction cétonique :



Plus récemment A. C. O. Hann et Lapworth (3) ont montré que si l'on remplace l'éther chloracétique par l'éther bromacétique,

(1) Conrad et Kreichgauer, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 856.
(2) R. Fittig, C. Daimler et A. Keller, *Lieb. Ann.*, 1888, t. **249**, p. 182.
(3) A. C. O. Hann et Lapworth, *Proc. chem. Soc.*, 1913, t. **19**, p. 189.

un seul carboxéthyle de l'éther oxalique entre en jeu avec production d'éther oxalacétique :

$$COOC^2H^5\text{-}COOC^2H^5 + BrZn\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$
$$\rightarrow CO^2C^2H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

et, d'après R. Marquis (1), on doit regarder cet éther β-cétonique comme étant le produit principal de la réaction, car il n'est accompagné que d'une faible proportion d'éther citrique. C'est d'ailleurs à ce dernier composé que donne naissance l'éther oxalacétique lui-même condensé avec l'éther bromacétique et le zinc (2). Enfin, plus récemment, B. Rassow et R. Bauer (3) ont examiné le cas où l'éther bromo-isobutyrique remplace l'éther bromacétique ; ils ont constaté que la condensation qui, normalement, devait conduire à l'éther diméthyloxalacétique, s'accompagne d'une réduction et fournit l'éther diméthylmalique :

$$COOC^2H^5\text{-}COOC^2H^5 + BrZn\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2C^2H^5$$
$$\rightarrow CO^2C^2H^5\text{-}CHOH\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

En ce qui concerne l'éther formique, les premières recherches remontent à S. Reformatsky (4) ; ce savant et ses élèves ont fait une étude approfondie de ce composé au point de vue des produits qu'il fournit quand on le soumet à l'action simultanée du zinc et d'un éther-sel α-halogéné. Si on l'oppose à l'éther chloracétique, une seule molécule d'éther halogéné entre en jeu et la condensation conduit à un éther β-aldéhydique, l'éther formylacétique :

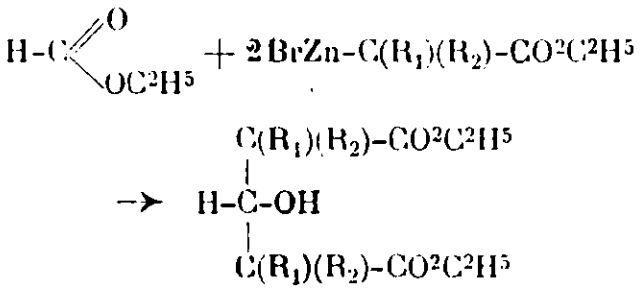
$$H\text{-}C\begin{cases} \diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OC^2H^5 \end{cases} + ClZn\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \rightarrow HCO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

mais, dans les conditions où il prend naissance, cet éther se transforme en éther trimésique.

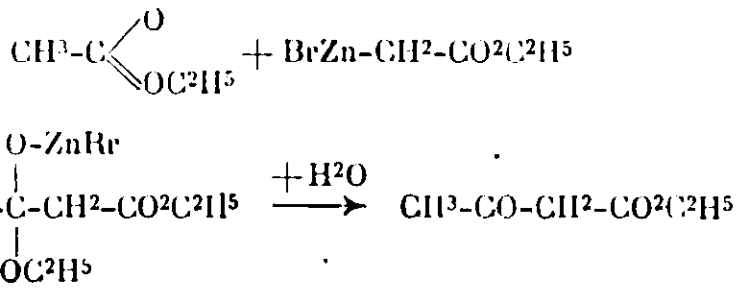
Quant aux homologues α-bromés de l'éther acétique, ils se comportent, en général, d'autre manière (5) et la réaction nécessite deux molécules d'éther halogéné pour une molécule d'éther

(1) R. Marquis, *Bull. Soc. chim.*, 1908, (4), t. **3**, p. 610.
(2) Lawrence, *Chem. Soc.*, 1897, t. **71**, p. 457.
(3) B. Rassow et R. Bauer, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 963.
(4) S. Reformatsky, *Journ. Russe*, 1898, t. **30**, p. 280; *Bull. Soc. chim.* (3), 1898, t. **20**, p. 931.
(5) S. Reformatsky, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 3262.

formique : il y a alors production des homologues $\alpha.\alpha'$-disubstitués de l'éther β-oxyglutarique :



J'ai essayé d'appliquer la réaction de Reformatsky à l'éther acétique, homologue immédiat de l'éther formique ; j'ai fait réagir à molécules égales éther acétique et éther bromacétique en présence d'un atome de zinc. Par analogie avec les faits signalés, on aurait dû s'attendre à trouver l'éther acétylacétique comme produit principal de la réaction :

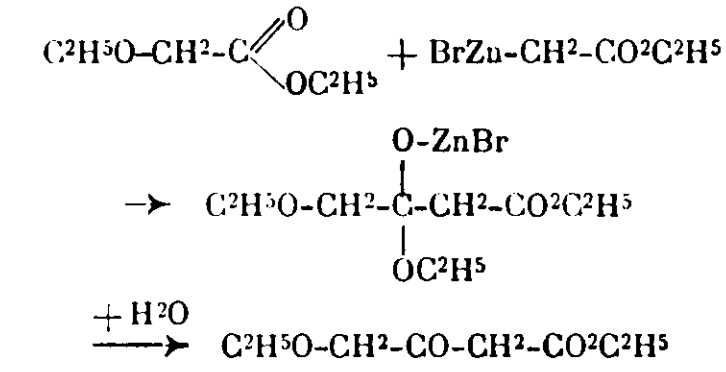


En fait, on arrive à faire entrer en solution la presque totalité du métal, mais après avoir décomposé par l'eau le composé zincique formé, on n'isole que des traces d'éther β-cétonique. Il semble que le principal effet de l'action du zinc ait été de réduire l'éther bromacétique et que la condensation proprement dite ne se soit produite que pour une faible part.

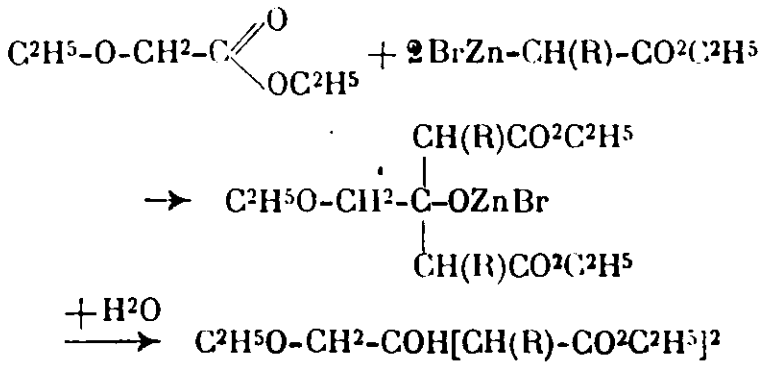
Ce résultat est surprenant quand on le compare à ceux que fournissent les éthers oxalique et formique et l'on est porté à se demander quelle peut être la cause de la réactivité particulière à ces deux éthers. Une remarque s'impose immédiatement, c'est qu'ils dérivent d'acides relativement forts ; l'acide éthoxyacétique est, au point de vue fonctionnel, un acide comparable à l'acide formique et c'est cette considération qui m'a conduit à soumettre l'éther éthoxyacétique à la réaction de Reformatsky. Comme cette tentative a immédiatement eu des conséquences favorables, on peut, tout au moins provisoirement, tenir compte de cette indication dont il restera à vérifier l'exactitude et la portée.

L'éther éthoxyacétique, condensé avec l'éther bromacétique en

présence du zinc, donne, comme produit isolable, à peu près exclusivement l'éther γ-éthoxyacétylacétique :



Quand on remplace l'éther bromacétique par les éthers α-bromopropionique et α-bromobutyrique, la réaction s'effectue pour une part, comme l'indique le schéma ci-dessus et conduit alors aux homologues α-méthylé et α-éthylé de l'éther γ-éthoxyacétylacétique, mais pour l'autre part, de façon telle que deux molécules de l'éther bromé entrant en jeu, il y a formation d'un dérivé de l'acide β-oxyglutarique (1) :



L'intérêt que présentait la possession de l'éther γ-éthoxyacétylacétique était qu'à partir de lui, on pouvait, par les procédés ordinaires d'enchainement, obtenir des composés cétoniques contenant le groupement $-CO-CH^2OC^2H^5$ et susceptibles de devenir, comme je l'ai montré antérieurement, une matière première pour l'obtention de composés aldéhydiques (2).

L'éther γ-éthoxyacétylacétique a été obtenu, en premier lieu, par Erlenbach (3); ce savant, en traitant par le sodium l'éther chloracétique en solution éthérée, avait constaté une réaction de condensation qui conduisait à un dérivé chloré et éthoxylé de l'éther acétylacétique, dérivé dont la constitution n'avait pas été

(1) M. Sommelet, *Bull. Soc. chim.*, 1910, (4), t. 7, p. 1071.
(2) M. Sommelet, *Thèse Faculté des Sciences*, 1906.
(3) Erlenbach, *D. ch. G.*, 1892, t. 200, p. 141.

établie avec certitude et qui pouvait répondre soit à la formule (I), soit à la formule (II) :

(I) $CH^2Cl\text{-}CO\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}CO^2C^2H^5$

(II) $C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CHCl\text{-}CO^2C^2H^5$

Cet éther β-cétonique, sous l'influence de l'éthylate de sodium, se transformait en éther α.γ-diéthoxyacétylacétique et, par réduction au moyen du zinc et de l'acide acétique, donnait naissance à un éther acétylacétique éthoxylé distillant à 105° sous 14 mm. et dont le dérivé cuprique fondait à 143°, j'ai pu identifier ce produit avec l'éther préparé par moi.

Partie expérimentale.

La condensation de l'éther éthoxyacétique avec l'éther bromacétique s'effectue, en présence du zinc, de façon régulière et rapide. Après décomposition par l'eau et fractionnement par distillation, on isole l'éther cétonique brut que l'on transforme en dérivé cuprique ; celui-ci, après cristallisation, donne l'éther γ-éthoxyacétylacétique à l'état de pureté. Le rendement est assez faible, bien que le zinc disparaisse de façon à peu près complète ; ce fait porterait à croire que l'éther bromacétique passe en entier sous la forme de $BrZnCH^2\text{-}CO^2C^2H^5$, d'autant que cet éther-sel ne se retrouve qu'en faible proportion parmi les produits obtenus.

On peut penser que des réactions accessoires déterminent la petitesse du rendement observé. Parmi celles qui sont susceptibles d'être invoquées, il faut indiquer les suivantes :

1° $$BrCH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + BrZn\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \rightarrow BrCH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

2° $$BrZn\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + BrZn\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \rightarrow BrZn\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \rightarrow CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

3° $$C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 + 2\,BrZn\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \rightarrow C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}COH(CH^2\text{-}CO^2C^2H^5)^2$$

La première, qui conduit à la formation d'éther acétylacétique γ-bromé est à peine décelable par le fait que le dérivé cuprique préparé au moyen de l'éther γ-éthoxyacétylacétique brut contient parfois une faible quantité de brome.

La deuxième, qui se traduit par la production d'éther acétylacétique n'a pas pu être mise en évidence.

Quant à la troisième, elle donnerait naissance à un dérivé de l'éther β-oxyglutarique; en vue de l'isolement éventuel de ce corps, on a fractionné avec soin les résidus de distillation, sous pression réduite, des produits de plusieurs condensations. On n'a réussi, de cette manière, qu'à isoler quelques grammes d'un éther dont le point d'ébullition se rapproche de ce qu'on pouvait prévoir, mais dont l'analyse ne donne que des résultats approchés. Bien plus, la tendance de la réaction à prendre cette direction doit être faible, car les résultats que donne une condensation d'une molécule d'éther éthoxyacétique avec deux molécules d'éther bromacétique ne sont pas sensiblement différents au point de vue du rendement en éther γ-éthoxyacétylacétique.

Si l'on remplace le zinc par le magnésium, la condensation a lieu tout aussi aisément; on isole l'éther γ-éthoxyacétylacétique, mais celui-ci contient du brome, ce qui laisse à penser que, dans ce cas, la réaction 1° se produit de façon beaucoup plus marquée qu'avec le zinc.

La condensation est effectuée de la manière suivante : dans un ballon disposé à reflux et contenant 65 gr. de zinc en copeaux minces, on fait tomber 30 cc. d'un mélange à volumes égaux d'éther éthoxyacétique, d'éther bromacétique et de benzène, puis on chauffe à feu nu; la réaction s'établit rapidement et devient très vive, on la modère par addition de benzène ou d'éther éthoxyacétique, on verse ensuite, par un tube à brome alternativement, éther bromacétique, éther éthoxyacétique ou benzène de manière à lui conserver une allure régulière et à opérer toujours en présence d'un excès de l'éther éthoxylé. Les quantités totales de produits mis à réagir sont de 1 mol. pour chacun des deux éthers et de 150 à 200 cc. de benzène. La réaction dure une heure; on chauffe ensuite une heure au B.-M. bouillant.

Le produit obtenu est une huile visqueuse brun foncé que l'on traite par l'eau et on dissout l'hydrate de zinc formé au moyen d'acide sulfurique dilué. On épuise à l'éther et pour débarrasser cet éther des traces de zinc qu'il retient, on le lave avec une solution ammoniacale à 10 0/0 environ; celle-ci n'entraine qu'une quantité très faible de l'éther β-cétonique formé. La solution éthérée est ensuite séchée puis, après évaporation de l'éther, on fractionne sous pression réduite. On isole ainsi jusqu'à 95° sous 19 mm. une portion que la distillation, sous la pression ordinaire, résout en benzène, traces d'éther acétique, éther éthoxyacétique; la portion suivante distillant à 95-124° sous 18 mm. contient l'éther éthoxy-

acétylacétique cherché bouillant vers 112-117°, elle peut être traitée directement par une solution d'acétate de cuivre employé en excès ou, elle-même, fractionnée avant ce traitement; il ne suit pas de là de changement appréciable; il reste, comme résidu de distillation, une huile brune peu abondante.

Le dérivé cuprique isolé est essoré, séché et purifié par cristallisation dans le benzène. Il se forme avec un rendement de 16.6 0/0 du rendement théorique et de 33 0/0 si on le rapporte à la quantité disparue d'éther éthoxyacétique.

Ether γ-éthoxyacétylacétique $C^2H^5O.CH^2-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$. Le dérivé cuprique est délayé dans trois fois son poids d'eau, en présence d'éther, puis on ajoute un léger excès d'acide sulfurique à 10 0/0. Quand la décomposition est terminée, on décante la solution éthérée, on la lave à l'eau et la dessèche sur le sulfate de sodium. Par rectification, on isole l'éther β-cétonique distillant en entier à 105-106° sous 11 mm. et à 116-117° sous 20 mm.; Erlenbach (*loc. cit.*) donnait, pour son produit, $Eb_{14} = 105°$.

L'éther γ-éthoxyacétylacétique est un liquide d'odeur particulière, incolore au moment de sa préparation, mais jaunissant et s'altérant à l'air. Il donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge vif et réduit, assez lentement à froid, beaucoup plus rapidement à chaud le nitrate d'argent ammoniacal. Il donne pour densités :

$$D_4^0 = 1,065 \qquad D_4^{17} = 1,047$$

Analyse. — 1° Subst., 0gr,3192; CO^2, 0gr,6405; H^2O, 0gr,2346; soit C 0/0, 54.72; H, 8.16; 2° Subst., 0gr,2575; CO^2, 0.5214; H^2O, 0gr,1908; soit C 0/0, 55.22, H, 8.23. — Calculé pour $C^8H^{14}O^4$: C 0/0, 55.17; H, 8.04.

Dérivé cuprique. — $[C^2H^5.O.CH^2-CO-\underset{|}{C}H-CO^2C^2H^5]^2Cu$. Préparé par simple agitation de l'éther β-cétonique avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre, il cristallise du benzène en petites aiguilles vert clair, se décomposant au contact de l'eau bouillante avec dépôt d'oxydule. Il fond à 145-146° en tube capillaire alors qu'Erlenbach indique 143°.

Analyse. — Subst., 1gr,0444; CuO, 0gr,1998; soit CuO 0/0, 19.13. — Calculé pour $C^{16}H^{28}O^8Cu$: CuO 0/0, 19.43.

Pyrazolone. $\begin{array}{c} C^2H^5O.CH^2.C\text{———}CH^2 \\ \| \qquad\qquad | \\ N-NH-CO \end{array}$. On chauffe, en tube scellé, à 100°, pendant 4 h. un mélange de 3gr,4 d'éther cétonique, 4 gr. d'hydrate d'hydrazine et 12 cc. d'alcool absolu; on évapore

s ù produit solide qu'on purifie

tallisation dans l'eau bouillante, puis dans l'éther acétique anhydre.

La pyrrazolone ainsi obtenue forme des aiguilles fusibles à 148-149°,5, peu solubles dans le benzène et le sulfure de carbone même chauds, plus solubles à chaud dans l'eau et l'éther acétique.

Analyse. — Subst., 0gr,1040; volume d'azote, 17cc,6; $t = 18°$; $H = 753$ mm.; soit N 0/0, 19.71. — Calculé pour $C^6H^{10}O^2N^2$: N 0/0, 19.28.

Phénylpyrazolone. $C^2H^5O.CH^2.C(=N.N(C^6H^5).CO)-CH^2$. On la prépare comme la précédente, mais en remplaçant l'hydrazine par la phénylhydrazine. On obtient comme produit brut, une masse cristalline imprégnée d'une huile rouge brun ; on purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone, suivie d'un lavage à l'éther où la pyrrazolone se dissout peu ; elle fond à 82-83°.

Saponification de l'éther γ-éthoxyacétylacétique. — On mélange 8gr,7 d'éther cétonique à une solution de KOH alcoolique *n* en léger excès, soit 120 cc.; la dissolution se fait avec échauffement. On laisse en contact pendant 24 heures puis on acidule par la quantité nécessaire d'acide sulfurique ; on n'observe aucun dégagement d'anhydride carbonique et, si on sature par le carbonate de potassium, il n'y a pas de séparation d'éthoxyacétone formée d'après :

$$C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \xrightarrow{+H^2O} C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$$
$$\xrightarrow{-CO^2} C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

ce qui indique une certaine stabilité pour l'acide β-cétonique. On entraîne alors à la vapeur d'eau la solution saturée de carbonate alcalin, jusqu'à ce que le distillat ne réduise plus à chaud, NO^3Ag ammoniacal. Ce distillat est alors saturé lui-même de CO^3K^2. L'éthoxyacétone formée se sépare sous forme d'un liquide surnageant qu'on recueille, dessèche et rectifie ; il bout, pour la plus grande partie à 126°,5-130° et donne une *semicarbazone* qui, après purification par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole fond à 95-97° en tube capillaire. L'éthoxyacétone pure distille à 128° sous 760 mm. et donne une semicarbazone fusible à 96° (1).

Analyse de la semicarbazone. — Subst., 0gr,0994 ; volume d'azote = 23 cc. ; $t = 15°$; $H = 752$ mm.; soit N 0/0, 26.71. — Calculé pour $C^6H^{13}O^2N^3$: N 0/0, 26.41.

(1) M. Sommelet, *Bull. Soc. chim.*, 1907, (4), t. 1, p. 386.

Fractions supérieures de la condensation. — Celles-ci pouvaient contenir l'éther alcool tertiaire $C^2H^5O.CH^2.COH[CH^2.CO^2C^2H^5]^2$. Les résidus de distillation provenant de plusieurs opérations ont été réunis et soumis à des rectifications répétées sous pression réduite: on n'a pu en isoler que quelques grammes d'un liquide bouillant entre 165 et 180° sous 22 mm. et donnant à l'analyse les résultats suivants : substance, $0^{gr},221$; CO^2, $0^{gr},4522$; H^2O, $0^{gr},1750$; soit : C, 55.80 0/0; H, 8.79 0/0. Calculé pour $C^{12}H^{22}O^6$: C, 54.96 0/0; H, 8.39 0/0.

Dérivés α-alcoylés de l'éther γ-éthoxyacétylacétique. — L'éther γ-éthoxyacétylacétique est transformable en dérivés α-alcoylés par l'intermédiaire de son dérivé sodé que l'on traite par un dérivé halogéné alcoolique. Le chlorure de benzyle, entre autres, conduit à un mélange des dérivés α-monobenzylé et α.α-dibenzylé.

Dans la solution de $3^{gr},50$ de sodium dans 50 cc. d'alcool absolu, on ajoute peu à peu 26 gr. d'éther γ-éthoxyacétylacétique et, après 1/4 d'heure de contact, $19^{gr},5$ de chlorure de benzyle. On laisse en contact 24 h. à froid, puis maintient à l'ébullition jusqu'à réaction neutre. On isole ensuite, à la manière ordinaire, le produit brut de la benzylation sous la forme d'une huile qui, rectifiée à plusieurs reprises sous pression réduite, donne deux produits définis, l'un bouillant à 185-187° sous 14 mm. l'autre à 243-247° sous 14 mm.

Le premier est constitué par l'*α-benzyl-γ-éthoxyacétylacétate d'éthyle* $C^2H^5.O.CH^2-CO-CH(CH^2-C^6H^5)-CO^2C^2H^5$, c'est un liquide incolore, donnant une coloration rouge violacé par le perchlorure de fer, de densité $d_4^{15} = 1.073$.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2750$; CO^2 $0^{gr},6870$; H^2O, $0^{gr},1930$; soit C 0/0, 68.13; H, 7.79. — Calculé pour $C^{15}H^{20}O^4$: C 0/0, 68.18; H, 7.57.

Il donne avec l'hydrazine une *pyrazolone* qui, purifiée par cristallisation dans le benzène, fond à 119-120°.

Dosage d'azote. — 1° Subst., $0^{gr},1944$; volume d'azote $= 18^{cc},3$; $t = 18°$; $H = 764$ mm. ; soit N 0/0, 11.40; 2° Subst., $0^{gr},2165$; volume d'azote $= 21^{cc},7$; $t = 17°$; $H = 756$ mm. ; soit N 0/0, 11.52. — Calculé pour $C^{15}H^{16}O^2N^2$: N 0/0, 12.06.

Saponifié par ébullition de quelques heures avec la potasse en solution alcoolique normale, l'éther benzylé se transforme en une cétone, l'*éthoxy-1-phényl-4-butanone-2* $C^6H^5-CH^2-CH^2-CO-CH^2OC^2H^5$, liquide incolore un peu huileux, d'odeur particulière assez pénétrante, distillant à 143-147° sous 13 mm., à 157° sous 20 mm.,

à 159-161° sous 24 mm., réduisant à froid le nitrate d'argent ammoniacal.

Elle a pour densité à 19° $d_4^{19} = 1.017$; elle se combine au bisulfite de sodium pour donner un bisulfitique assez soluble dans l'eau et qui permet de la purifier.

Combustion. — Subst., 0gr,2365; CO^2, 0gr,6475; H^2O, 0gr,1818; soit C 0/0, 74.66; H, 8.54. — Calculé pour $C^{13}H^{16}O^2$: C 0/0, 75; H, 8.33.

Cette cétone donne une *semicarbazone* qui cristallise d'un mélange de benzène et d'éther de pétrole en fines aiguilles fusibles à 104-105°,5 en tube capillaire.

Comme il a été indiqué plus haut, la benzylation du γ-éthoxyacétylacétate d'éthyle fournit un deuxième produit distillant à 243-247° sous 14 mm.; c'est une huile incolore, assez épaisse, ne cristallisant pas par refroidissement au moyen du chlorure de méthyle bouillant.

C'est le *dérivé dibenzylé* $C^2H^5.O.CH^2\text{-}CO\text{-}C(CH^2\text{-}C^6H^5)^2\text{-}CO^2C^2H^5$, comme l'indiquent les résultats de sa combustion et de sa saponification.

Combustion. — Subst., 0gr,2335; CO^2, 0gr,6360; H^2O, 0gr,1639; soit C 0/0, 74.28; H, 7.79.— Calculé pour $C^{22}H^{26}O^4$: C 0/0, 74.57; H, 7.34.

Pour la saponification, on a chauffé, pendant 2 h., 1gr,80 de l'éther dibenzylé avec 1 gr. de KOH en solution dans 5 cc. d'alcool à 95°; après évaporation de l'alcool, on reprend par l'eau qui donne une liqueur limpide. Celle-ci, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, ne laisse pas dégager d'anhydride carbonique, mais laisse se déposer une huile qui se solidifie peu à peu; ce produit est recueilli et purifié par dissolution dans l'alcool aqueux d'où il se dépose en aiguilles fusibles à 89-90° en tube capillaire, dont 0gr,1492, en solution dans 25 cc. d'alcool à 50° exigent pour leur neutralisation 6cc,1 NaOH $n/10$; ce résultat correspond, pour un acide monobasique, à un poids moléculaire égal à 244.

On pouvait prévoir que l'hydrolyse de l'éther β-cétonique se ferait d'accord avec le schéma suivant :

$$C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C(CH^2\text{-}C^6H^5)^2\text{-}CO^2C^2H^5 + H^2O$$
$$= C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}CO^2H + (C^6H^5\text{-}CH^2)^2CH\text{-}CO^2H$$

c'est-à-dire avec mise en liberté d'acide diphénylacétique. Or, ce dernier acide a un poids moléculaire de 240 et fond à 85° d'après Sesemann (1) et à 87° d'après Michaël et Palmer (2).

(1) Sesemann, *D. ch. G.*, 1873, t. 6, p. 1086.
(2) Michael et Palmer, *Am. chem. Journ.*, t. 7, p. 70.

L'éther bromacétique réagit sur les éthers méthoxyacétique, isobutoxyacétique et phénoxyacétique, en présence du zinc, comme il le fait sur l'éther éthoxyacétique. On a pu caractériser l'éther β-cétonique formé dans chaque cas par son dérivé cuprique.

Dérivé cuprique du γ-méthoxyacétylacétate d'éthyle. Il se dépose de sa solution benzénique chaude en aiguilles vertes.

Analyse. — Subst., 0gr,8458 ; CuO, 0gr,1717 ; soit CuO 0/0, 20.30. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O^{6}Cu$: CuO 0/0, 20.73.

Dérivé cuprique du γ-isobutoxyacétylacétate d'éthyle. Il est très soluble dans l'alcool absolu, le benzène, l'acétone, l'éther acétique. On le fait cristalliser dans l'alcool aqueux; il fond à 96° en tube capillaire.

Analyse. — Subst. 0gr,9973; CuO, 0gr,1710; soit CuO 0/0, 17.14. — Calculé pour $C^{20}H^{34}O^{6}Cu$: CuO 0/0, 17.09.

Dérivé cuprique du γ-phénoxyacétylacétate d'éthyle. Il se dépose de sa solution dans un mélange chaud de benzène et d'éther de pétrole sous forme d'une poudre cristalline vert clair, fusible à 162-163° en tube capillaire.

Analyse. — Subst., 0gr,8016 ; CuO, 0gr,1246 ; soit CuO, 15.54. — Calculé pour $C^{24}H^{26}O^{6}Cu$: CuO 0/0, 15.74.

Les rendements obtenus dans ces trois cas ne sont pas supérieurs à ceux que l'on obtient au départ de l'éthoxyacétate d'éthyle.

N° 60. — Sur les substances désensibilisatrices applicables au développement des plaques et papiers photographiques sans l'emploi de chambre noire, par MM. A.-L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ.

(26.4.1921).

La découverte faite par Luppo Cramer (1) de l'action désensibilisatrice si curieuse qu'exerce sur les plaques photographiques ordinaires et panchromatiques, sans agir sur l'image latente, la matière colorante azinique connue sous le nom de phénosafranine, ainsi que divers colorants appartenant à cette même classe, nous a conduits à étudier la relation qui peut exister entre la propriété désensibilisatrice d'une substance et sa constitution. Dans ce but, nous avons cherché à élucider les points suivants :

1° Les propriétés de la phénosafranine sont-elles communes à

(1) *Photographische Rundschau*, 1921, p. 29.

toutes les substances dérivées de la phénazine $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$, noyau fondamental de la safranine, ou bien ces propriétés sont-elles limitées strictement aux substances qui dérivent de ce noyau par substitution de radicaux analogues à ceux qui engendrent la phénosafranine ?

2° Les composés renfermant le noyau phénazinique sont-ils les seuls composés organiques doués de cette propriété ou bien celle-ci est-elle commune à d'autres classes de substances organiques, colorées ou non, ainsi qu'à des composés minéraux. Toutes les substances désensibilisatrices pour les plaques ordinaires agissent-elles également sur les plaques panchromatiques ?

3° Les propriétés désensibilisatrices sont-elles de nature chimique, physique ou physico-chimique ?

4° Choix des désensibilisateurs d'après leur qualité, suivant l'usage auquel on les destine.

I.

La phénosafranine est une matière colorante rouge appartenant à la classe des azines, dont le noyau initial, la phénazine, peut être considéré comme dérivant de la quinone diimide $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right.$. On peut, en effet, supposer que la phénazine prend vraisemblablement naissance par l'action de la quinone diimide sur la pyrocatéchine suivant l'équation suivante :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH\ (1)\\NH\ (2)\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}(1)\ OH\\(2)\ OH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 + 2H^2O$$

Quinone diimide. Pyrocatéchine. Phénazine.

La phénazine substituée par deux groupes NH^2 donne d'abord une *eurhodine* et la fixation d'un noyau phénylique sur l'azote azinique de l'eurhodine conduit à la safranine.

$$NH^2\text{-}C^6H^3\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C^6H^3\text{-}NH^2 \rightarrow NH^2\text{-}C^6H^3\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C^6H^3\text{-}NH^2$$

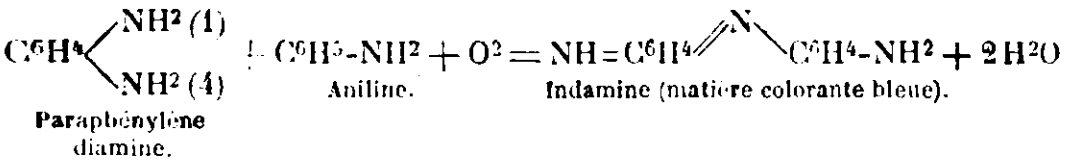
Eurhodine.

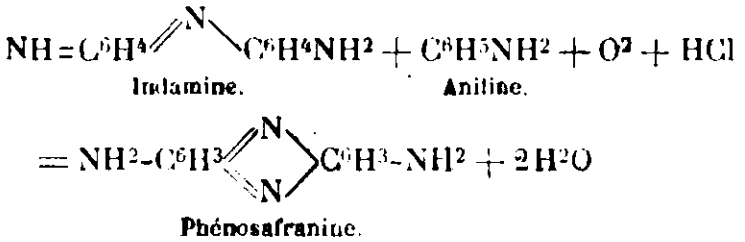
$$C^6H^5 \quad Cl$$

Phénosafranine.

La phénosafranine prend naissance directement en oxydant un mélange d'une molécule de paraphénylène-diamine et de deux

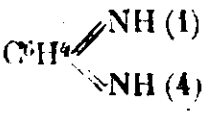
molécules d'aniline, cette oxydation donnant intermédiairement une indamine avec la 1re molécule d'aniline.





Il convenait donc d'étudier les propriétés désensibilisatrices des divers composés intermédiaires suivants, qui peuvent être considérés comme précédant la formation de la phénososafranine :

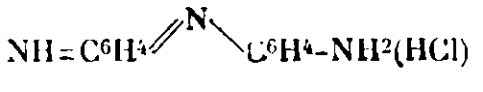
Quinone diimide (?) (oxydation de la paraphénylène diamine à l'air) :



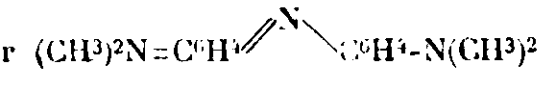
Phénazine :

Indamines ..

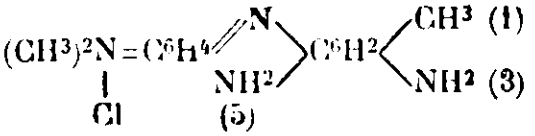
Bleu de phénylène



Vert de Bindschedler

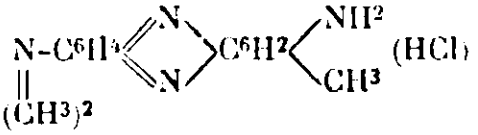


Bleu de toluylène

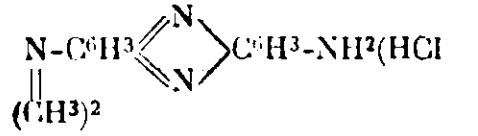


Eurhodines .

Rouge de toluylène (rouge neutre)



Violet neutre



A. — Désensibilisation des plaques ordinaires.

Ces essais et les suivants ont été faits comme suit, pour étudier la désensibilisation des plaques ordinaires.

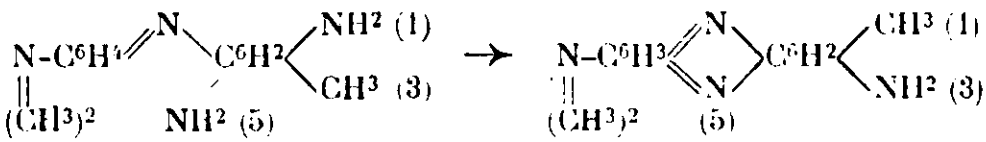
On a employé des plaques de sensibilité extrême (Plaque Lumière, étiquette violette) qui ont été immergées dans l'obscurité pendant 2 minutes, dans des solutions dont la concentration variait suivant les substances de 1/100 à 1/200. On déterminait la concentration minimum à employer par des essais successifs dans des solutions de concentrations décroissantes, en adoptant celle qui produisait l'effet maximum.

Les plaques étaient toutes exposées dans des conditions identiques au sensitomètre de Chapmann John's, puis le développement avait lieu au sortir de la solution désensibilisatrice en opérant à $1^m,50$ d'une bougie dont la lumière était réfléchie verticalement sur la cuvette de développement pour permettre d'éclairer la plaque uniformément par en haut.

On employait un révélateur normal au diamidophénol et on développait 4 minutes (T 16° à 18°) en examinant 2 fois l'image par transparence: après 2 minutes et après 3 m. 1/2. Lorsque les images ainsi développées ne présentaient qu'un voile léger, on faisait des essais spectraux sur plaques panchromatiques avec éclairage jaune brillant, comme nous le décrivons plus loin.

Parmi les substances précédentes, la solution aqueuse de *paraphénylène diamine* exerce une action désensibilisatrice peu marquée; les autres substances, sauf le *Rouge de Toluylène*, sont sans action.

Le *Rouge de Toluylène* (rouge neutre) donne des résultats tout à fait comparables à la phénosafranine. Ce colorant s'obtient en faisant bouillir au contact de l'air le *Bleu de Toluylène*, indamine instable qui résulte de l'action de la *diméthylparaphénylène-diamine* sur la *métatoluylène-diamine*.



Bleu de toluylène. Rouge de toluylène ou rouge neutre

Il parait donc nécessaire jusqu'ici que les deux conditions suivantes soient remplies.

1° Présence du noyau phénazinique;

2° Substitution des groupes amidogènes dans les noyaux benzéniques.

Toutefois, bien que ces deux conditions paraissent satisfaites dans le *violet neutre*, qui renferme un groupement CH^3 de moins que le *rouge neutre*, ce colorant ne possède pas les propriétés du

rouge neutre. Peut-être ne répond-il pas à la constitution qu'on lui attribue généralement.

Le *rouge neutre* est un colorant rouge brun ayant peu d'éclat qui teinte faiblement la gélatine et s'élimine plus facilement que la safranine. Toutefois l'imprégnation de la couche est plus lente et pour qu'il y ait pénétration complète, il faut baigner la plaque pendant 4 minutes environ dans la solution à 1 0/00.

Action des diverses safranines.

Nous avons examiné, comparativement à la phénosafranine, l'emploi comme désensibilisateur des diverses safranines connues, dont plusieurs qui ne se trouvent pas dans le commerce et que nous avons préparées ou qui nous ont été procurées par M. Sisley. (Voir tableau pages suivantes.)

Les résultats obtenus avec la *diméthyl*, la *tétraméthyl* et la *tétraéthylphénosafranine* ainsi qu'avec la *safranone* et le *safranol* avaient déjà été signalés par *Luppo Cramer* et *König* (1).

Dans le tableau précédent, on voit que les divers colorants de la classe des safranines qui possèdent des propriétés désensibilisatrices comparables à celles de la phénosafranine sont les suivants :

Diméthylphénosafranine (Fuchsia); tétraméthylsafranine; tolusafranine (safranine ordinaire); méthyltolusafranine (safranine M. N); diméthylbenzoxylsafranine (Giroflée); tétraéthylphénosafranine (violet améthyste); crésosafranine; naphtophénosafranine; éthyldiméthyléthosafranine (violet neutre solide B).

Aucun d'entre eux ne présente, dans son emploi, un avantage appréciable sur la *phénosafranine*, sauf pourtant la *crésosafranine* qui s'élimine notablement plus vite de la couche gélatinée.

On remarquera que les safranines ayant perdu un groupe aminogène comme les *aposafranines*, ou celles dans lesquelles ce groupe est remplacé par de l'oxygène, comme dans les *safranones*, la propriété désensibilisatrice est notablement atténuée. Si les deux NH^2 sont remplacés par O et OH, comme dans le *safranol*, cette propriété est détruite.

L'acétylation de ce groupe NH^2, sa diazotation ou la copulation du dérivé diazoïque avec un phénol, comme dans le *bleu indoïne R*, détruit la propriété désensibilisatrice de la phénosafranine initiale.

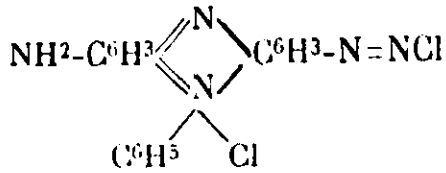
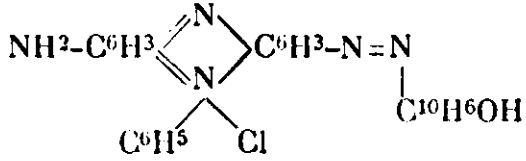
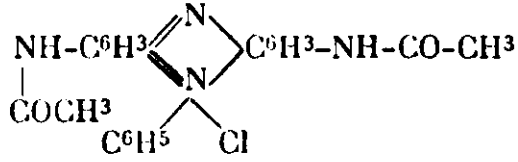
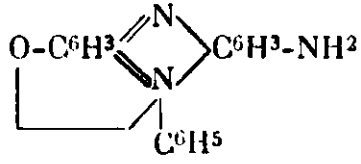
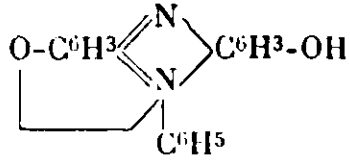
Par contre, le remplacement du groupe C^6H^5 substitué dans l'azote azinique par C^2H^5 (comme dans le *violet neutre solide B*) n'a pas d'influence sur cette propriété.

(1) *Photographische Rundschau*, 1921, p. 37.

Nom commercial et nom scientifique.	Formule.	Couleur de la solution aqueuse.	Action désensibilisatrice comparée à la Phénosafranine.
Fuchsia..... Diméthylphénosafranine.	$(CH^3)^2N-C^6H^3\langle N \rangle C^6H^3-NH^2$ C^6H^5 Cl	Violette.	Un peu inférieure à Phénosafranine.
Tétraméthylphénosafranine....	$(CH^3)^2=N-C^6H^3\langle N \rangle C^6H^3-N(CH^3)^2$ C^6H^5 Cl	Violette.	Un peu inférieure à Phénosafranine.
Violet améthyste..... Tétréthylphénosafranine.	$(C^2H^5)^2N-C^6H^3\langle N \rangle C^6H^3-N(C^2H^5)^2$ C^6H^5 Cl	Violette.	Comparable à Phénosafranine.
Giroflée..... Diméthylbenzoxylylsafranine.	$(CH^3)^2N-C^6H^3\langle N \rangle C^6H^2\langle CH^3, NH^2$ $CH^3\rangle C^6H^3$ Cl CH^3	Rouge violacé.	Comparable à Phénosafranine.

Safranina ordinaire ..... Tolusafranine.	$(CH^3)HN-C^6H^3 \langle N \rangle C^6H^3-NH(CH^3)$	Rouge cerise.	Comparable à Phénosafranine.
Safranine MN ..... Méthyltolusafranine.	$(CH^3)^2.N-C^6H^3 \langle N \rangle C^6H^3-NH(CH^3)$	Rouge cerise.	Comparable à Phénosafranine.
Violet neutre selide B ..... Ethyldiméthyléthosafranine.	$(CH^3)^2N-C^6H^2 \langle N \rangle C^6H^3-NH(C^2H^5)$ C^2H^5 Cl	Violet bleu.	Un peu inférieure à Phénosafranine.
Ecarlate d'induline ..... Tolunaphotoéthosafranine.	$NH^2-C^{10}H^5 \langle N \rangle C^6H^3-NH(CH^3)$ C^2H^5 Cl	Rouge orangé.	Un peu inférieure à Phénosafranine. Décoloration difficile.
Azocarmin G. ..... Disulfophénylnaphto-benzosafranine.	$C^6H^4-NH-C^{10}H^4 \langle N \rangle C^6H^4$ (?) SO^3H SO^3H C^6H^5 Cl	Peu soluble. en rouge violacé.	Notablement inférieure à Phénosafranine.
Indazine M ..... Diméthylamidophényl-diméthylbenzosafranine.	$(CH^3)^2N-C^6H^4-NH-C^6H^3 \langle N \rangle C^6H^3-N(CH^3)^2$ C^6H^5 Cl	Violet bleu.	Notablement inférieure à Phénosafranine et détruit partiellement l'image latente.

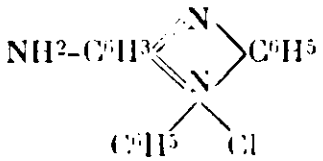
Nom commercial et nom scientifique.	Formule.	Couleur de la solution aqueuse.	Action désensibilisatrice comparée à la Phénosafranine.
Crésophénosafranine	$NH^2-C^6H^3$ (N, N) $C^6H^3-NH^2$; Cl; $C^6H^4-CH^3$	Rouge cerise.	Comparable à Phénosafranine.
Aposafranine (Chlorhydrate)....	$NH^2-C^6H^3$ (N, N) C^6H^4; C^6H^5; Cl	Rouge violacé.	Notablement inférieure à Phénosafranine.
Homoaposafranine	$NH^2-C^6H^3$ (N, N) C^6H^4; Cl; $C^6H^4-CH^3$	Rouge cerise.	Notablement inférieure à Phénosafranine.
Amidosafranone.....	$NH^2-C^6H^3$ (N, N) C^6H^3OH; C^6H^5; Cl	Rouge.	Notablement inférieure à Phénosafranine.
Phononaphtosafranine.....	$NH^2-C^{10}H^5$ (N, N) $C^6H^3-NH^2$; C^6H^5; Cl	Rouge cerise.	Comme Phénosafranine.

Dérivé diazoïque de la phénosafranine		Bleu.	Sans action.
Bleu innoïno R ..... Dérivé diazoïque de la phénosafranine + β-naphtol.		Noir bleu violacé.	Sans action.
Acétylphénosafranine		Jaune rougeâtre.	Sans action.
Safranone		Rouge.	Notablement inférieure à Phénosafranine.
Safranol		Houge.	Sans action.

II.

Action désensibilisatrice des indulines.

Les *indulines* sont les colorants les plus voisins des safranines, on peut les envisager comme de l'*aposafranine*



(Phénosafranine dans laquelle on a éliminé un groupe NH^2)

dont un ou plusieurs hydrogènes des noyaux benzéniques sont remplacés par des résidus anilidés — $NH=C^6H^5$.

Nous avons essayé l'action désensibilisante des *indulines* suivantes, choisies parmi celles qui renferment un, deux ou trois résidus d'aniline substitués dans les noyaux benzéniques et des substitutions méthylées et éthylées dans les groupes amidogènes :

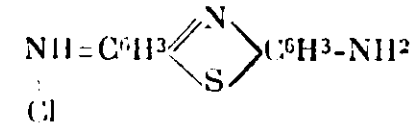
Bleu solide 3 R; *induline B soluble*; *bleu de paraphénylène R*; *bleu métaphénylène 2 B*; *vert azine*; *vert azine S*; *bleu de Bâle R*; *bleu foulon*; *bleu solide Coupier.*

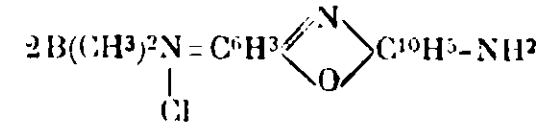
La couleur des solutions varie entre le bleu violacé et le bleu verdâtre. Aucun de ces colorants n'a présenté de propriétés désensibilisantes.

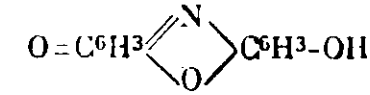
Action désensibilisatrice des thiazines, thiazones, oxazines et oxazones.

Les *thiazines* et les *thiazones* ainsi que les *oxazines* et les *oxazones* sont considérées comme des dérivés de la quinone-imide. Ces colorants ont, en effet, une constitution qui se rapproche de celle des safranines ou plutôt des eurhodines, l'un des azotes phénaziniques étant remplacé par du soufre dans les thiazines et les thiazones et par de l'oxygène dans les oxazines et les oxazones.

Exemple :

Thiazine : Violet de Lauth ..... 

Oxazine : Bleu de Nil ..... 

Oxazone : Résorufine..... 

Nous avons examiné l'action des colorants suivants qui présentent des substitutions variées et dont la couleur des solutions varie entre le bleu et le violet.

Thiazines. — Violet de gentiane; bleu méthylène; thiocarmin R; bleu de toluidine.

Oxazines et oxazones. — *Bleu Capri, gallocyanine*; *prune O*; *bleu de Meldola*; *bleu de Nil 2 B*; *bleu fluorescent.*

Aucune de ces substances n'a présenté de propriétés désensibilisatrices pouvant être rapprochées de celles de la phénosafranine.

Ces différentes classes de colorants, bien que dérivant de la quinone imide comme la phénosafranine, paraissent donc dépourvues d'action désensibilisatrice.

Action désensibilisatrice des autres classes de colorants.

Nous avons examiné l'action d'un grand nombre de colorants appartenant à d'autres classes que la quinone-imide. Les seuls qui nous ont donné une action marquée intéressante à signaler, sont indiqués dans le tableau suivant (voir page 576).

L'action désensibilisante de la chrysoïdine a été signalée par König et Luppo Cramer (1) sans que ces auteurs indiquent si cette matière colorante produit une désensibilisation chromatique comparable à celle de la safranine.

En résumé, il ne paraît pas y avoir de relation bien définie entre la constitution des matières colorantes et leur propriété désensibilisatrice, puisque parmi les dérivés de la quinone-imide, les *safranines* seules et une *eurhodine* jouissent de cette propriété et qu'on trouve dans des classes très différentes quelques représentants isolés comme l'*aurantia* dans les *dérivés nitrés*, la *chrysoïdine* dans les colorants *azoïques* dont la constitution ne permet pas de rapprochement marqué avec celle des safranines. On remarquera que dans *la chrysoïdine*, s'il y a deux groupes NH^2 ceux-ci se trouvent en position méta par rapport à l'autre et ne sont pas susceptibles de donner par oxydation à l'air une quinone imide comme s'ils étaient substitués en para ou en ortho.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux que l'on observe avec les sensibilisateurs chromatiques. Il y a, en effet, deux classes de colorants, celle des *cyanines* et celle des *phtaléines* dont la plupart des représentants sont des sensibilisateurs chromatiques, puis d'autres classes comme les dérivés de *la*

(1) *Photographische Rundschau*, 1921, p. 37.

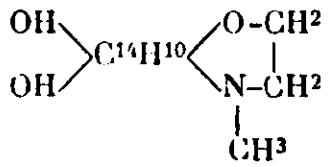
Noms.	Formule.	Couleur de la solution.	Action désensibilisatrice comparée à la Phénosafranine.
Dérivés nitrés.			
Acide picrique..... (Trinitrophénol).	C^6H^2 < OH (1), NO^2 (2), NO^2 (4), NO^2 (6)	Jaune.	Forte désensibilisation, image non voilée.
Aurantia (sel ammoniacal)..... (Hexanitrodiphénylamine).	$(NO^2)^3C^6H^2-N(NH^4)-C^6H^2(NO^2)^3$	Jaune rougeâtre.	Très forte désensibilisation, image non voilée.
Jaune indien..... (Dérivé nitré de l'orangé IV).	$(SO^3H)C^6H^4-N=N=C^6H^4NH-C^6H^4NO^2$	Jaune orangé.	Désensibilisation marquée, image faiblement voilée.
Dérivés azoïques.			
Chrysoïdine..... (Diamidoazobenzine chlorhy^{te}).	$C^6H^5-N=N-C^6H^4$ < NH^2 (1), NH^2 (3) (HCl)	Jaune brun.	Forte désensibilisation, image non voilée.

rosaniline, les *azoïques* dont quelques représentants isolés possèdent cette propriété.

Action désensibilisatrice des composés organiques non colorants.

Nous avons expérimenté un grand nombre de composés organiques à fonctions très variées ayant, soit des propriétés oxydantes, soit des propriétés réductrices. Aucune substance oxydante et notamment la quinone qui peut être considérée comme le noyau initial d'où dérivent les safranines, ne paraît avoir de propriétés désensibilisatrices.

Les composés organiques réducteurs qui possèdent cette propriété sont limités aux substances révélatrices renfermant des groupes aminés, employées en solution aqueuse exemptes de sulfite et dont les propriétés désensibilisatrices ont été indiquées par *Lüppo-Cramer* pour le *diamidophénol*, la *diamidorésorcine*, le *triamidophénol*, le *triamidobenzène*, et le *triamidotoluène*; la *paraphénylène-diamine*. Nous avons essayé l'action d'autres substances organiques azotées et notamment celle d'un grand nombre d'*alcaloïdes*. Un seul d'entre eux le *chlorhydrate d'apomorphine* considéré comme un produit de déshydratation de la morphine :



Morphine

qui s'oxyde à l'air en se colorant en bleu, jouit de propriétés désensibilisatrices tout à fait comparables à celles du chlorhydrate de diaminophénol. La solution oxydée à l'air colorée en bleu est plus active que la solution fraîchement préparée (1).

Action désensibilisatrice des composés minéraux.

Parmi les substances minérales les plus variées, soit réductrices soit oxydantes que nous avons essayées, aucune d'elles ne nous a paru douée de propriétés désensibilisatrices offrant quelque intérêt.

Plusieurs substances oxydantes comme les *sels de cuivre*, les

(1) La constitution qu'on attribue généralement à l'apomorphine ne paraît pas concorder avec ses propriétés réductrices et notamment sa propriété de développer l'image latente lorsqu'on additionne la solution de son chlorhydrate de sulfite et de carbonate alcalin.

bichromates alcalins, l'*eau chlorée*, l'*eau bromée* et l'*eau iodée* diminuent bien la sensibilité du gélatino-bromure non exposé, mais ils attaquent également l'image latente ce qui les rend pratiquement inutilisables.

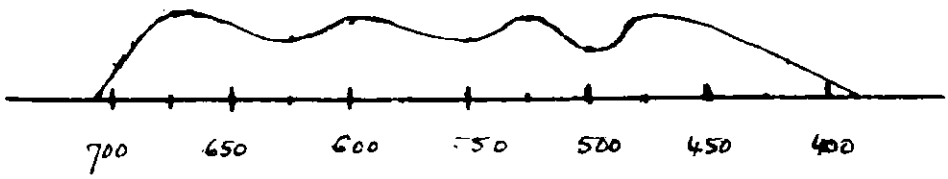
Les chromates neutres et notamment le chromate neutre de potasse en solution à 2 0/0 sont les seuls composés minéraux que nous ont paru présenter quelque intérêt. Leur action désensibilisatrice est un peu inférieure à celle du diamidophénol, mais ils présentent sur ce dernier l'avantage de donner des solutions stables.

B. Désensibilisation chromatique.

Les essais précédents ayant été faits seulement avec des plaques ordinaires de grande sensibilité (plaques Lumière, étiquette violette) les résultats obtenus se rapportent surtout à la diminution de sensibilité pour les radiations bleues et violettes. Nous avons déterminé, avec les substances précédentes qui nous ont paru les plus intéressantes, leur action désensibilisatrice sur les *plaques panchromatiques* comparativement à celle de la *safranine* qui, ainsi que l'a indiqué Lüppo-Cramer, exerce son action désensibilisatrice sur toutes les régions du spectre.

Dans ce but, nous avons utilisé des *plaques panchromatiques* (Plaques chroma V R Lumière) dont la sensibilité chromatique s'étend un peu au delà de 700.

Cette sensibilité chromatique peut être représentée par la courbe spectrale suivante.



Courbe de Sensibilité de la plaque Lumière Chroma V R

Des spectres ont été imprimés sur ces plaques qui ont été ensuite immergées, à l'obscurité, pendant 1 minute, dans les solutions désensibilisatrices suivantes :

Phénosafranine (solution à 1/2000) ainsi que les diverses safranines que nous avons signalées plus haut donnant des résultats comparables à ceux de la phénosafranine; rouge de toluylène (solution à 1/1000), immersion 4 minutes; aurantia (sel ammoniacal), solution à 1/1000; acide picrique, solution à 1 0/0; jaune indien, solution à 2 0/00; chrysoïdine, solution à 1/200; diamido-

phénol, solution à 1 0/0 ; chlorhydrate d'apomorphine, solution à 1 0/00; chromate neutre de potasse, solution à 2 0/0.

Après immersion dans le désensibilisateur, ces plaques ont été développées pendant 1'1/2 dans l'obscurité, avec un révélateur normal au diamidophénol, puis pendant 2' 1/2 à 0m,50 d'une lampe à incandescence de 16 bougies munie de papiers jaunes à la tartrazine donnant un éclairage très lumineux. Pendant ce développement, les plaques étaient examinées 4 fois par transparence pendant 3 secondes chaque fois.

Dans ces conditions, les plaques traitées par les *diverses safranines* indiquées plus haut ainsi que par le *rouge de toluylène* et l'*aurantia* (sel ammoniacal), donneut une image ne présentant qu'un très léger voilo, tandis que toutes les autres sont fortement voilées.

Si l'on remplace cette source lumineuse intense par un éclairage plus atténué, par exemple une lampe Pigeon, petit modèle, avec flamme de hauteur maximum réglée de façon à ne pas être fumeuse et entourée d'un verre jaune clair (sans prendre aucune précaution pour éliminer la lumière blanche diffusée au-dessus du verre), en développant dans les mêmes conditions que ci-dessus et en se plaçant à 0m,50 de la source lumineuse, les résultats sont les mêmes que précédemment, il n'y a que les safranines, le rouge de toluylène et l'aurantia qui donnent une image non voilée.

Aucune des autres substances ne peut donc être utilisée pour la désensibilisation des plaques panchromatiques.

Perte comparative de sensibilité avec les divers sensibilisateurs.

Pour déterminer pratiquement la perte de sensibilité des plaques panchromatiques dans les diverses régions du spectre, nous avons constitué une échelle de comparaison eu imprimant un spectre sur une série de plaques panchromatiques Chroma Lumière, avec des durées d'exposition qui sont entre elles comme les nombres 1. 2. 3. 4. 5. etc.

Ces plaques ont été développées avec un révélateur normal au diamidophénol.

On a imprimé un spectre dans les mêmes conditions sur des plaques panchromatiques de la même émulsion, après immersion pendant une minute dans les diverses solutions désensibilisatrices.

Les plaques bien égouttées ont été placées humides dans le chassis du spectrographe et exposées pendant un temps 60 fois plus grand que la plaque la plus posée de l'échelle précédente.

Les spectres obtenus ont été développés dont les mêmes conditions que ceux des plaques types dont nous avons indiqué ci-dessus la courbe de sensibilité chromatique dans les différentes régions du spectre.

On a déduit la perte de sensibilité de la comparaison des images ainsi obtenues avec celle des plaques types.

Voici les résultats de ces essais. (Voir tableau ci-contre.)

Les essais précédents montrent que les *safranines* sont les substances qui agissent le mieux comme désensibilisateur complet sur tout le spectre. Toutefois pour le bleu, la désensibilisation n'est pas aussi complète que dans les autres régions du spectre.

Le *rouge de toluylène* agit sur le bleu à peu près comme la safranine, mais laisse subsister une légère sensibilité dans les autres régions du spectre.

L'*apomorphine* oxydée se comporte comme les safranines pour toutes les régions du spectre, autres que le bleu.

Pour cette dernière région, la désensibilisation est quatre fois moindre que pour la safranine. A noter toutefois que l'emploi du chlorhydrate d'apomorphine laisse subsister une très faible sensibilité au rouge et qu'elle donne un léger voile chimique.

L'*aurantia* (sel d'ammonium à 1 0/00) désensibilise pour le bleu comme la phénosafranine, mais n'abaisse qu'à 1/400 la sensibilité pour lesautres régions du spectre.

L'*acide picrique* à 1 0/0 agit surtout comme écran et son action qui varie beaucoup avec la concentration de la solution, est particulièrement remarquable dans le bleu où la désensibilisation est notablement plus grande qu'avec la safranine, mais est sans effet appréciable dans les autres régions.

La *chrysoïdine* désensibilise également dans toutes les régions du spectre. Sensibilité réduite de 1/100 environ.

Le *jaune indien* agit faiblement, la sensibilité au bleu est réduite à 1/50 environ, son action est extrêmement faible dans les autres régions du spectre.

Enfin le *chromate neutre de potasse* agit comme désensibilisateur sur tout le spectre et abaisse la sensibilité générale à 1/40 environ.

III

Nature de la désensibilisation produite par les safranines.

Nous avons recherché si la désensibilisation du gélatino-bromure au moyen des safranines, par exemple, est un phénomène

Nature du désensibilateur.	Durée d'immersion.	Sensibilité après traitement par rapport à la sensibilité initiale.
	minute	
Phénosafranine à 0,5 0/00 ..	1	1/750 à 1/800 pour le bleu, maximum vers 425, sensibilité détruite pour toutes les autres régions du spectre.
Rouge de toluylène à 1 0/00 (eurhodine).	4	1/400 pour le bleu, 1/3000 à 1/4000 pour les autres régions.
Chlorhydrate d'amorphine à 1 0/00.	1	1/200 environ pour le bleu, sensibilité détruite pour tout le reste du spectre, sauf le rouge, venant très faiblement, à 1/10000 environ. Faible voile chimique.
Aurantia (sel ammoniacal) à 1 0/00.	1	1/750 à 1/800 pour le bleu, maximum vers 425, 1/400 pour tout le reste du spectre.
Acide picrique à 1 0/0.....	1	1/2000 environ pour le bleu, maximum vers 485, 1/120 vers 475 pour le bleu, 1/200 pour le reste du spectre.
Jaune indien à 1 0/0.....	1	1/50 environ dans le vert bleu, le bleu et le violet presque sans action sur le reste du spectre.
Chrysoïdine à 1 0/00.....	1	Action sensiblement égale sur tout le spectre 1/100 environ.
Chromate neutre de potasse à 2 0/0.	1	Action sensiblement égale sur tout le spectre environ 1/40.

Nota. — Ces essais n'ont pas été faits avec le chlorhydrate de diamidopénol, car pendant la longue durée d'exposition à laquelle on doit soumettre la plaque humide, les produits d'oxydation teintent la plaque et toute trace d'image est détruite.

physique, chimique ou physicochimique. On peut supposer tout d'abord que l'action de ces colorants est simplement assimilable à celle d'un écran coloré.

Cette hypothèse est peu vraisemblable, si l'on remarque que les solutions de phénofranine laissent passer le rouge et le violet et pourtant désensibilisent les plaques pour ces régions du spectre.

Du reste, l'emploi d'une lanterne à bougie dont les rayons lumineux traversent une cuvette renfermant une solution de phénosafranine à 1/2000 ne protège pas du voile les plaques ordinaires et surtout les plaques panchromatiques. En outre, des safranines violettes exercent leur action désensibilisatrice sur les plaques ordinaires et panchromatiques comme les safranines rouges, bien que les spectres d'absorption de ces deux couleurs soient notablement différents. On peut donc supposer que le phénomène de désensibilisation n'est pas de nature exclusivement physique.

Si l'on soumet au lavage, des plaques imprégnées de phénosafranine, on constate que la sensibilité que possédait initialement la plaque avant imprégnation réapparaît peu à peu au fur et à mesure que la matière colorante s'élimine et cette sensibilité redevient complète après décoloration totale. Les mêmes phénomènes s'observent pour toutes les régions du spectre avec des plaques panchromatiques.

Ces résultats peuvent être vraisemblablement expliqués en supposant que le gélatino-bromure forme avec la phénosafranine un complexe d'adsorption peu sensible à la lumière qui se détruit peu à peu sous l'action de l'eau, qu'il s'agisse des plaques ordinaires ou des plaques panchromatiques.

IV

Déductions pratiques. Choix des désensibilisateurs.

Parmi les désensibilisateurs que nous avons indiqués plus haut, on peut se demander auquel il convient de donner la préférence, suivant les divers cas de la pratique, en tenant compte des avantages et des inconvénients de chacun d'eux.

Les safranines et notamment la phénosafranine constituent sans conteste le meilleur désensibilisateur universel, aussi bien pour les plaques ordinaires de grande sensibilité que pour les plaques panchromatiques. Toutefois, l'inconvénient que présentent ces colorants de tacher les doigts, d'exiger pour leur élimination

complète un lavage prolongé des plaques, nécessitant quelquefois une opération supplémentaire de décoloration, fera préférer dans la plupart des cas où la désensibilisation complète pour le rouge n'est pas indispensable : l'*aurantia*, dont les propriétés sont très voisines de celles de la safranine et qui n'offre pas les mêmes inconvénients.

Lorsqu'il n'y aura pas lieu d'examiner les épreuves par transparence comme par exemple dans le cas du développement des *plaques autochromes*, on pourra non seulement employer l'aurantia mais également l'acide picrique à 1 0/0, la chrysoïdine à 2 0/0. L'immersion préalable de la plaque pendant une demi-minute dans l'une de ces solutions, permettra comme dans le cas de la safranine ou de l'aurantia, de constater l'apparition de l'image en se plaçant à 1 mètre d'une bougie ou d'une lampe Pigeon et de suivre les phases du développement en examinant fréquemment l'image dans la cuvette. Toutefois, il sera bon d'éviter de soumettre inutilement la plaque à l'action continue de la lumière.

Ces derniers désensibilisateurs qui ne teintent pas du tout le papier, alors que la safranine ne peut en être éliminée totalement, seront également indiqués pour la désensibilisation des papiers au bromure avant leur développement.

N° 61. — Du dosage du calcium et du magnésium dans différents milieux salins ; par E. CANALS (suite).

(11.6.1921)

L'importante étude de Stoklasa sur la répartition de l'aluminium dans le monde végétal, ayant montré que la plupart des plantes hygrophiles sont riches en aluminium, je me suis demandé si une proportion assez élevée de ce métal dans les cendres végétales, ne serait pas de nature à influencer les résultats dans un dosage de calcium ou du magnésium.

Nous verrons par la suite combien cette appréhension était justifiée; mais désireux de donner une portée plus générale à l'examen de ce point, j'ai étudié aussi l'influence du fer et de l'aluminium sur les dosages du calcium et du magnésium. Quartaroli a démontré que les sels de Mg en solution alcaline se combinent avec $Fe^2(OH)^6$ et $Al^2(OH)^6$ au moment de la précipitation de ceux-ci en formant des ferrites et aluminates pouvant contenir jusqu'à 6 atomes de Mg pour 1 atome de Fe ou Al.

Un excès de substance organique, indique le même auteur, empêche ou gêne cette précipitation, et, en tout cas, diminue la quantité de Mg précipité avec les oxydes de Fe et Al.

Je me suis demandé si, *en milieu acétique*, le Mg ne serait pas retenu par Fe et Al. Les tableaux qui suivent répondent par l'affirmative.

I. — *Fer et magnésium.* — La solution de fer est préparée en partant de fil à fleurs dissous dans SO^4H^2 en quantité sulfisante. On prélève un volume connu de cette solution, on suroxyde par AzO^3H et on mélange à la solution titrée de SO^4Mg.

On ajoute quelques centimètres cubes de solution de PO^4Na^2H à 1/10 qui ne précipite ni Fe ni Mg, le milieu étant acide. On précipite alors par ammoniaque jusqu'à réaction alcaline franche et on traite ensuite par l'acide acétique. Le sel de fer est insoluble, seul le sel de Mg doit se dissoudre, on le dose dans la solution filtrée. Voici les résultats obtenus :

			Résultats. $P^2O^7Mg^2$.	Théorie.
I	10cc sol. Fe à 0,500 0/0 10cc sol. Mg à 0,500 0/0	+ Po^4Na^2H = 15cc.	gr 0,175	gr 0,231
II	10cc sol. Fe ..... 5cc sol. Mg.....	id. .	0,067	0,115
III	10cc sol. Mg ..... 1cc sol. Mg.....	id. .	0,023	0,023

On voit donc qu'au delà d'une certaine concentration le Mg est retenu par le précité ferrique, *en-deçà le Mg passe entièrement dans la solution.*

II. — *Aluminium et magnésium.* — Ici encore j'obtiens des résultats identiques aux précédents. (Le sel d'alumine utilisé est le sulfate).

			Résultats. $P^2O^7Mg^2$.	Théorie.
I	10cc sol. Al à 0,500 0/0 10cc sol. Mg.....	+ Po^4Na^2H = 15cc.	gr 0,160	gr 0,231
II	10cc sol. Al..... 5cc sol. Mg.....	id. .	0,100	0,115
III	10cc sol. Al..... 1cc sol. Mg.....	id. .	0,022	0,023

III. — *Fer, alumine et magnésium.* — Les résultats ont évidemment la même allure que précédemment.

IV. — *Fer, alumine et calcium.* — Le Ca est retenu tout comme le Mg.

Avec M. V. Mangaladassou, un de mes collaborateurs habituels, nous nous sommes facilement rendu compte qu'il n'y avait probablement là qu'un simple phénomène d'adsorption du Mg et du Ca par le précipité de Fe et Al. En effet, lorsqu'on a ajouté à la solution du mélange des sels précédents de l'ammoniaque jusqu'à complète précipitation, et que l'on acidule par l'acide acétique goutte à goutte, en ayant soin d'*agiter fortement pendant quelques minutes*, et que l'on lave ensuite le précipité de Fe et Al par de l'*eau bouillante*, additionnée d'acide acétique au moment du lavage, tout le Mg et le Ca passent dans la solution, ainsi que le prouvent ces résultats :

		Résultats.		Théorie.	
		Ca. CO^3Ca.	Mg. $P^2O^7Mg^2$.	Ca.	Mg.
		gr	gr	gr	gr
I 10cc sol. Fe 10cc sol. Al 10cc sol. Ca 10cc sol. Mg	+ Po^4Na^2H = 20cc	0,126	0,227	0,125	0,231
II Idem sauf Sol Mg = 5cc H^2O = 5cc	id.	0,124	0,115	0,125	0,115
III Idem sauf { sol. Ca = 1cc sol. Mg = 1cc H^2O = 10cc	+ Po^4Na^2H = 20cc.	0,012	0,023	0,0125	0,023

(*A suivre.*)

N° 62. — Sur le dosage de très petites quantités de fer, par M. L. MAQUENNE.

(27.5.1921).

MM. Malvezin et Rivalland ont tout récemment décrit une méthode nouvelle qui permet de doser volumétriquement de petites quantités de fer et que ces auteurs ont spécialement appliquée à l'analyse des vins (1). Cette publication m'engage à faire connaître dès maintenant le procédé que j'emploie dans l'étude que je poursuis de la distribution du fer dans les différents organes végétaux. La méthode doit être ici d'une extrême sensibilité, car on n'a souvent à sa disposition qu'une très petite quantité de matière première, ainsi dans le cas des embryons de graines, dont il est déjà difficile de rassembler plus d'un décigramme à l'état

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 237.

frais. Il est évident qu'on ne peut se servir dans ces circonstances que d'un procédé colorimétrique ; la coloration du sulfocyanure étant par trop capricieuse, je me suis arrêté à celle du bleu de Prusse, qui est suffisamment intense pour déceler 1/400 de milligramme de fer en dissolution dans 2 cc. de liquide.

Une première difficulté qui se présente dans ce genre d'analyse consiste à bien redissoudre la totalité du fer que renferment les cendres; lorsque celles-ci, comme il arrive d'ordinaire, sont riches en phosphates, lorsque surtout on les a calcinées après traitement par un acide fort, il peut se former du pyrophosphate de fer qui est difficilement attaquable, quelquefois même tout à fait inattaquable, par l'acide chlorhydrique. Si alors on se contente d'attaquer les cendres par ce seul réactif on s'expose à trouver un dosage de fer trop faible ou même à n'en pas trouver du tout, là où cependant il existe en proportion notable; aussi est-il prudent de remplacer l'acide chlorhydrique, pourtant conseillé par la plupart des auteurs, par l'acide sullurique concentré et bouillant. Voici alors comment il convient d'opérer.

Les cendres (de 10 à 50 mgr.), préparées comme d'ordinaire à la température du rouge sombre, sont d'abord humectées d'acide nitrique, puis recalcinées pour détruire les dernières parcelles de charbon qu'elles renferment encore; on ajoute au résidu 1 cc. d'acide sulfurique au dixième, on évapore doucement jusqu'à production d'épaisses fumées blanches, en ayant soin de ne pas aller jusqu'à dessiccation complète, on reprend par 3 gouttes d'acide chlorhydrique, on étend de 1 cc. d'eau et on décante dans un petit tube bouché de 3 à 4 cc. de capacité totale : le volume du liquide, y compris les eaux de lavage, ne doit pas alors dépasser 2 cc. S'il reste du sulfate de chaux en suspension, on le sépare à la centrifugeuse, on transvase la solution dans un second tube semblable au premier, on ajoute qq. gouttes de phosphate de soude et un très léger excès d'ammoniaque, juste assez pour donner lieu à un précipité permanent (phosphates de fer et de chaux, phosphates ammoniaco-magnésien et ammoniaco-manganeux, avec une trace de silice), enfin 1 cc. d'acide acétique, qui redissout tout, à l'exception seulement du phosphate de fer. On rassemble celui-ci par centrifugation, on s'assure que le liquide décanté ne donne plus trace de coloration bleue avec le ferrocyanure, mais bien seulement un précipité blanc de ferrocyanure de manganèse ou de zinc, on redissout le résidu de phosphate ferrique dans 3 gouttes d'acide chlorhydrique, on étend de 2 cc. d'eau et on transvase, ainsi que l'eau de lavage, dans un tube semblable encore aux précédents.

où l'on a mis à l'avance quelques gouttes de ferrocyanure de potassium fraîchement dissous; il vaut mieux opérer ainsi que faire l'inverse, c'est-à-dire ajouter le prussiate à la solution ferrique, parce que la coloratiou bleue atteint alors plus vite son maximum d'intensité. Il ne reste plus qu'à comparer celle-ci à celle d'un type préparé extemporanément, sous le même volume de 3 cc. environ, avec une solution titrée de fer; celle que nous employons renferme 5 mgr. de métal dans 100 cc., à l'état d'alun ferrico-ammonique, dissous dans l'acide sulfurique à 2 0/0. Une seule goutte de ce liquide, contenant donc $0^{mgr},0025$ de fer, donne déjà, sous le volume de 3 cc., une coloration bleue des plus nettes avec le ferrocyanure.

La précipitation du fer, dans ces conditions, est absolument totale, mais, le sulfate de chaux en retenant toujours un peu, il est indispensable d'examiner en outre le dépôt qui s'est formé lors de la première centrifugation; il suffit pour cela de le reprendre par 3 gouttes d'acide chlorhydrique et 2 cc. d'eau; l'addition de ferrocyanure donne de nouveau une coloration bleue correspondante à un poids de fer qu'on évalue comme précédemment et qu'il convient d'ajouter à celui qui a été trouvé dans le phosphate.

Comme dans le cas du dosage de très petites quantités de cuivre il faut éviter toute filtration des liquides, à cause des propriétés absorbantes dn papier qui, dans des solutions aussi étendues, ne sont pas négligeables.

On peut de cette manière, lorsque la teinte est convenable, et on peut toujours l'amener au ton voulu par des additions d'eau ou de liqueur ferrique, doser sûrement le fer à 1/200 de milligramme près, avec une erreur relative de 5 à 10 0/0, semblable par conséquent à celles que comportent les méthodes colorimétriques par comparaison directe : c'est une approximation très suffisante dans un grand nombre de cas et notamment celui qui nous intéresse, la proportion de fer pouvant varier dans les différents tissus d'une même plante du simple au double, au quintuple et même au décuple. Je ferai connaître ultérieurement les résultats que cette méthode nous a fournis dans son application.

N° 63. — Sur le dosage titrimétrique du mercure, par M. Einar BIILMANN et Mlle Karin THAULOW.

(13.5.1921).

Le présent mémoire a pour but de décrire deux méthodes titrimétriques pour le dosage du mercure. L'une comme l'autre des

méthodes est fondée sur la faculté de l'atome de mercure bivalent de pouvoir former des combinaisons très complexes.

I. *Dosage de mercure à l'aide d'alcool allylique.*

L'alcool allylique agit sur un sel mercurique HgX^2 (X représente un résidu d'acide) suivant la réaction :

$$C^3H^5OH + HgX^2 = (C^3H^5O)HgX + HX.$$

La constitution de la combinaison organo-mercurique n'est pas connue exactement.

On sait que le corps est l'anhydride d'une combinaison $CH^2OH.CH(HgX).CH^2.OH$ ou $CH^2(HgX).CH(OH).CH^2.OH$ et, par conséquent, on sait que l'atome de mercure est lié au carbone. De plus les recherches de Einar Biilmann et Agnès Hoff (1) ont démontré que la combinaison en question est extrêmement complexe. Ainsi, dans une solution dont les concentrations du composé organo-mercurique et de l'alcool allylique sont de 0,01 moléculaires et d'une concentration d'acide sulfurique libre 0,5*n*, la combinaison mercurique est si peu dissociée que la concentration moléculaire des ions mercuriques n'est que de $10^{-8,4}$.

Le caractère basique de l'hydroxyde $(C^3H^5O)Hg.OH$ correspondant au sel $(C^3H^5O)HgX$ est si faible que la base complexe ne fait pas rougir la phénolphtaléine. Or, si l'on ajoute de l'alcali à une solution du dit sel complexe, à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine, la couleur du mélange ne vire pas au rouge avant que toute la quantité présente du sel complexe ne soit transformée en base complexe suivant l'équation :

$$(C^3H^5O)HgX + NaOH = (C^3H^5O)HgOH + NaX.$$

Mais si l'on ajoute à la solution de la base complexe une solution de bromure de potassium, l'affinité entre le mercure et le brome donne naissance à la réaction suivante :

$$(C^3H^5O)HgOH + KBr = (C^3H^5O)HgBr + KOH.$$

Le sel de la base étant un sel neutre non dissocié ou presque non dissocié, la quantité d'alcali mise en liberté correspondra à la quantité de mercure présente dans la solution examinée. Par

(1) *Rec. d. trav. chim. des P.-B. et de la Belgique*, 1917, t. **36**, p. 1.

conséquent, la quantité de mercure présente peut être déterminée par voie titrimétrique à l'aide d'un acide.

Le mode opératoire qu'il faut employer est démontré dans les exemples suivants, qui nous montrent en même temps l'exactitude de la méthode.

Des quantités exactement pesées d'oxyde mercnrique furent dissoutes dans des quantités assez variées d'acide sulfurique ou d'acide azotique environ 5 *n*. Les solutions formées furent diluées d'eau exempt d'acide carbonique. On y ajouta deux ou trois cc. d'alcool allylique et puis quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine. Ensuite, on a ajouté, d'une solution de soude caustique environ 0,2*n*, la quantité nécessaire pour faire virer en rouge la solution à examiner. La solution fut alors neutralisée *exactement* par l'addition d'un acide sulfurique 0,2002*n* jusqu'à décoloration. Suivant ce que nous avons appris plus haut, la solution provenant de ces opérations contient des sels neutres et la base complexe organo-mercurique. Comme les opérations précédemment décrites n'ont pour but que d'établir cet état de solution, on n'a pas besoin de déterminer les quantités d acide ou d'alcali employés.

Ensuite on ajoute 5 gr. de bromure de potassium à la solution neutre, et on observe que la couleur de la solution vire immédiatement au rouge à cause de la formation d'alcali libre suivant l'équation indiquée ci-dessus. En titrant l'alcali mis en liberté on détermine le mercure, dont un atome correspond à un équivalent d'alcali.

Dans la première colonne du tableau I se trouvent les quantités pesées d'oxyde mercurique. L'oxyde employé était un produit très pur de Merck. Néanmoins, il contenait une trace de cendres. En chauffant au rouge $1^{gr},0006$ du HgO, il restait $0^{gr},0009$ de substance non volatile.

Les quantités corrigées de HgO (déduction faite au poids des impuretés du produit) se trouvent dans la deuxième colonne du tableau.

Dans la troisième colonne se trouvent les quantités d'acide sulfurique 0,2002 *n*, en centimètres cubes, qu'on a employées pour neutraliser l'alcali mis en liberté par la réaction entre la base complexe et le bromure de potassium. La quatrième colonne contient les quantités de HgO correspondant aux quantités d'acide employées.

La cinquième colonne nous présente les erreurs absolues, c'est-à-dire les différences entre les quantités réelles de HgO et

les quantités trouvées, tandis que la dernière colonne indique (sous p) l'erreur relative, c'est-à-dire l'erreur absolue divisée par la quantité totale de HgO de la solution examinée.

TABLEAU I

Grammes de HgO pesés.	Grammes de HgO corrigés.	H^2SO^4 cc.	Grammes de HgO trouvés.	Différence.	p.
0,6781	0,6775	15,61	0,6768	÷ 0,0007	1/971
0,6509	0,6503	15,02	0,6513	+ 0,0010	1/650
0,5728	0,5723	13,22	0,5732	+ 0,0009	1/636
0,6466	0,6460	14,90	0,6461	+ 0,0001	1/6460

On voit que les erreurs absolues aussi bien que les erreurs relatives ne sont que très faibles. Deux circonstances dans le mode opératoire contribuent considérablement à l'exactitude des déterminations. D'abord il faut remarquer que la première addition d'acide aussi bien que la seconde sont, autant que possible, faites au même point de changement de couleur de l'indicateur; or, l'erreur totale du titrage n'est pas due à la somme, mais à la différence des erreurs faites dans ces deux neutralisations. L'autre circonstance, qui contribue à l'exactitude du titrage, c'est que l'alcali mis en liberté par l'addition du bromure de potassium ne contient pas de carbonates et ainsi le point de neutralisation est déterminé bien plus exactement que dans une solution contenant de l'acide carbonique. Il faut donc que la solution à examiner n'ait pas l'occasion d'absorber de l'acide carbonique pendant les opérations.

Surtout, il faut bien garder la solution alcaline, si l'on veut éviter que les erreurs s'accentuent. Nous avons toujours exécuté toutes les opérations en nous servant des flacons Erlenmeyer, et pendant le traitement avec le bromure de potassium nous avons fermé le flacon avec un bouchon.

De plus, il va de soi que ni la lessive de soude ni l'acide employé ne doivent contenir d'acide carbonique ou d'ions halogènes.

2. *Dosage de mercure à l'aide d'iodure de potassium.*

La seconde méthode de dosage de mercure est fondée sur le fait que l'oxyde mercurique est neutre vis-à-vis de la phénolphtaléine, et sur la réaction bien connue que l'oxyde mercurique traité avec une solution d'iodure de potassium met en liberté une quantité

d'alcali équivalente à la quantité d'oxyde mercurique, suivant l'équation :

$$HgO + 2KI + H^2O = HgI^2 + 2KOH.$$

C'est à cause de cette réaction que Jncze (1) a proposé d'employer l'oxyde mercurique comme corps étalon dans l'acidimétrie. Nous avons pu constater que les déterminations du titre d'une solution d'acide sulfurique faites avec l'oxalate de sodium et avec l'oxyde mercurique donnent des valeurs s'accordant très bien. A l'aide de l'oxalate de sodium, nous avons trouvé les titres 0,2000, 0,2009 et 0,1997 *n*, moyenne 0,2002 *n*. En utilisant comme étalon l'oxyde mercurique nous sommes arrivés aux titres suivants : 0,2003, 0,2002 et 0,2007, moyenne 0,2004.

Comme nous avons employé 25-30 cc. d'acide pour chaque titration, la différence entre les valeurs ne correspond qu'à environ 0,02, ce qui est la limite de l'exactitude d'une titration. Nous pouvons recommander l'oxyde mercurique comme une substance étalon très bonne, dont l'emploi est très aisé, parce que l'on obtient une solution alcaline, qui ne contient pas du tout d'acide carbonique.

Pour utiliser les dites réactions pour le dosage de mercure, on travaillera de la manière suivante.

Supposons le cas d'une solution d'azotate ou de sulfate mercurique, dissous dans un excès de l'acide en question à l'état dilué. La solution est supposée de contenir ni ions halogènes, ni acide carbonique. Après avoir ajouté quelques gouttes d'une solution de phénolphtaléine à la solution du sel mercurique on ajoute une solution de NaOH pure, jusqu'à ce que le mélange ait une réaction fortement alcaline, de manière que l'oxyde mercurique précipité ne contienne pas de sel basique de mercure. Alors on ajoute assez d'acide sulfurique très dilué pour que la couleur rouge vire exactement au blanc. Le changement de couleur peut être observé très distinctement malgré la présence de l'oxyde mercurique jaune. On ajoute quelques grammes d'iodure de potassium et on ferme avec un bouchon le flacon Erlenmeyer dans lequel se trouve le mélange. L'oxyde mercurique se dissout en formant du sel double d'iodure de potassium et d'iodure mercurique, et une quantité d'alcali équivalente à l'oxyde mercurique est mise en liberté et peut être déterminée par titrage avec un acide de titre connu jusqu'à la disparition de la couleur rouge.

(1) *Zeit. anal. Ch.*, 1917, t. 56, p. 177.

L'exactitude de la méthode sera démontrée par les déterminations, qui se trouvent dans le tableau II. Les solutions de sels mercuriques employées furent préparées en dissolvant les quantités indiquées d'oxyde de mercurique dans des quantités variées d'acide sulfurique ou d'acide azotique. Pour les titrages, nous avons employé l'acide sulfurique 0,2002 *n*.

Les désignations du tableau II sont les mêmes que celles du tableau I.

TABLEAU II

Grammes de HgO pesés.	Grammes de HgO corrigés.	H^2SO^4 cc.	Grammes de HgO trouvés.	Différence.	*p*.
0,3551	0,3548	16,38	0,3551	+ 0,0003	1/1183
0,6142	0,6137	28,38	0,6153	+ 0,0016	1/384
0,4978	0,4974	22,95	0,4976	+ 0,0002	1/2487
0,5840	0,5835	26,95	0,5843	+ 0,0007	1/834
0,5031	0,5027	23,20	0,5030	+ 0,0003	1/1676

Dans les trois premiers essais l'oxyde mercurique fut dissous en acide azotique, tandis que dans les deux derniers essais le dissolvant était de l'acide sulfurique. On voit qu'au point de vue de l'exactitude, les déterminations faites à l'aide d'iodure de potassium rivalisent avec celles qui sont faites à l'aide d'alcool allylique.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague.)

SUR L'ALBUMINE DU BLANC D'ŒUF DE POULE

Conférence faite devant la Société Chimique de France le vendredi 13 Mai 1921,

Par M. le Professeur SÖRENSEN
Directeur des Services chimiques du laboratoire Carlsberg.

Monsieur le Président,

Mesdames, Messieurs,

Permettez-moi tout d'abord de présenter à Monsieur le Président et au Conseil de la Société Chimique de France mes remerciements très sincères pour le grand honneur qu'ils ont bien voulu me faire en m'invitant à venir exposer devant vous les résultats des recherches sur l'albumine de blanc d'œuf de poule auxquelles nous nous sommes livrés, mes collaborateurs et moi, pendant ces huit dernières années dans notre laboratoire de Carlsberg, à Copenhague.

Étant donné le rôle extrêmement important que jouent les substances protéiques dans le règne animal comme dans le règne végétal, il est facile de comprendre qu'on ait consacré de grands efforts à éclaircir la composition et les propriétés de ces substances.

En ce qui concerne d'abord la composition des protéines, nous sommes redevables à vos célèbres compatriotes MM. Braconnot et Schützenberger de quelques-uns des travaux initiateurs qui ont servi de base aux travaux accomplis par les savants contemporains.

Pour ce qui regarde les propriétés des corps protéiques, on est en droit d'affirmer, je pense, que le point central de cette question doit être cherché dans les relations existant entre les protéines et le milieu où ces substances se trouvent dissoutes ou délayées. Nous savons tous que les solutions de protéines doivent probablement être considérées comme des solutions colloïdales, et ceci

s'applique aussi aux solutions protéiques du genre de celles qui ont fait l'objet de nos recherches, savoir les solutions d'albumine d'œuf de poule.

Le but principal de nos recherches a donc été d'étudier les propriétés chimiques et physico-chimiques des solutions bien définies d'un corps protéique pur, afin de pouvoir ainsi contribuer à l'élucidation de la question de savoir si lesdites propriétés pourraient s'expliquer le mieux en se plaçant au point de vue de la chimie colloïdale ou bien à celui de la chimie ordinaire. — En tenant compte notamment des résultats qu'ont donnés les travaux de Wolfgang Pauli — travaux qui, poursuivis simultanément avec les nôtres, ont bien des points de contact avec ceux-ci — on devait peut-être s'attendre à trouver qu'ici il ne s'agit pas de « ou...ou », mais bien de « et...et ». Aussi, j'admets bien volontiers que, pour des solutions protéiques telles que celles qui sont l'objet de nos recherches, c'est-à-dire des solutions aqueuses plus ou moins salines d'albumine d'œuf pure, il y a possibilité qu'il apparaisse des phénomènes d'ordre purement physique dont il faudra chercher l'explication dans la nature colloïdale de la solution étudiée; pourtant, je crois pouvoir affirmer que, d'une façon générale, les solutions d'albumine d'œuf se conduisent comme des solutions vraies ou, plus exactement, comme des solutions d'ampholytes, des solutions d'une combinaison très complexe, amphotère, fortement hydratée.

Il ne sera pas possible, dans une seule conférence comme celle-ci, de démontrer de façon complète et irréfutable l'exactitude de cette manière de voir. D'ailleurs, il faut bien remarquer que nos investigations ne sont pas encore tout à fait achevées dans tous leurs détails.

Aussi ce n'est pas sans une certaine anxiété que j'ose vous soumettre ce soir, Mesdames et Messieurs, les résultats auxquels nous sommes arrivés à la suite des travaux que nous avons faits jusqu'à ce jour au sujet des solutions colloïdales dont il s'agit. C'est un honneur d'autant plus périlleux que votre illustre Société compte parmi ses membres des savants qui se sont spécialisés précisément dans la science des colloïdes et dont le mérite est au-dessus de mes éloges, il n'est besoin de citer que des noms comme Duclaux, Henri, Malfitano, Perrin, chercheurs dont l'œuvre a été pour moi d'une utilité que je ne saurais assez apprécier. Néanmoins j'ai l'espoir que les recherches auxquelles nous nous sommes livrés pendant plusieurs années pourront être de quelque intérêt pour vous, et, quoique le temps qui m'est compté pour

cette conférence ne permette point d'entrer dans les détails de nos expériences, je voudrais, à l'aide de quelques chiffres et courbes, exposer brièvement, pour certaines parties du sujet qui nous occupe, la manière dont nos recherches ont été exécutées, comme aussi les principaux résultats auxquels nous sommes arrivés. J'aime à penser que, après m'avoir écouté, vous serez d'accord avec moi pour reconnaître que les solutions colloïdales d'albumine d'œuf se comportent à bien des égards comme des solutions véritables. Point n'est besoin de faire ressortir l'intérêt que présente ce fait au point de vue de la biochimie en général et de la connaissance des substances protéiques en particulier; aucun de vous n'ignore, en effet, que dans ces domaines de la vaste science chimique on travaille, à l'heure actuelle, en se plaçant presque exclusivement sur des points de vue spéciaux à la branche colloïdale de notre science.

Si les recherches antérieures sur la chimie et la physique des solutions protéiques n'ont guère réussi à éclaircir le sujet d'une façon aussi sûre qu'on aurait pu le souhaiter, la cause doit en être cherchée dans plusieurs faits regrettables, dont je vais mentionner trois des plus saillants :

1° Les matières sur lesquelles on a opéré ont rarement été bien définies, ce qui a eu pour conséquence que, en réalité, on ne pouvait, le plus souvent, être bien certain que les conditions dans lesquelles telle série d'expériences était instituée fussent bien identiques à celles des expériences précédentes; et une autre conséquence a été que les résultats obtenus par un expérimentateur n'ont pu être comparés avec ceux auxquels un autre expérimentateur était arrivé. Pour ce qui regarde, plus particulièrement, l'albumine d'œuf, la plupart des résultats antérieurs ont été obtenus en opérant ou bien sur une matière non purifiée, ou, au plus, sur une matière qui ne l'a pas été avec tous les soins nécessaires, ce qui, évidemment, donne à ces résultats anciens une valeur plus ou moins restreinte. Et même si l'albumine a été purifiée par cristallisation et ensuite par dialyse, la question n'est pas encore résolue, puisque la dialyse n'est jamais complète et que la quantité d'électrolytes qui reste a la plus grande influence sur les propriétés de l'albumine et doit, par conséquent, être déterminée soigneusement.

2° Le deuxième point, qui tend également à infirmer la force démonstrative des expériences anciennes, est celui-ci : la molécule de l'albumine d'œuf est de dimension telle, que la neutralisation d'un seul groupe (groupe aminé ou de carboxyle) d'un certain

poids de cette matière ne demande que de très petites doses d'acide ou de base. Or, vu que ces neutralisations ont une importance capitale pour les propriétés de l'albumine, il est évident que, pour pouvoir bien définir la solution protéique, il faut absolument savoir quelle est la quantité présente d'acide ou de base, et quelle est la concentration en ions hydrogène qui en résulte. Sur ces points encore, les publications anciennes ne fournissent que peu ou pas d'indications certaines.

3° En troisième lieu, il est à remarquer qu'on a jusqu'ici admis que l'albumine d'œuf qui cristallise ou qui est précipitée, tout en ayant peut-être entraîné une faible partie du sel précipitant, n'en était pas moins sensiblement de la même composition que l'albumine coagulée ou desséchée. Il n'en est rien cependant. Je vais vous citer tout à l'heure un exemple propre à montrer comment cette supposition peut conduire à des conclusions erronées. Pour vous en donner une idée dès maintenant, il suffira de mentionner ce fait, qu'une albumine d'œuf, pure, desséchée ou coagulée, contient 15,51 0/0 d'azote, tandis que, comme je vais vous l'expliquer en détail dans la suite, nos analyses nous ont montré que l'albumine cristallisée contient 18 0/0 environ d'eau de cristallisation et, conséquemment, seulement 12,78 0/0 d'azote.

De plus, nos recherches ont montré que l'albumine d'œuf en dissolution aqueuse se trouve également à l'état hydraté, associée à de faibles quantités du sel présent dans la solution et qui dans nos essais a été le plus souvent le sulfate d'ammonium.

Quant à la proportion d'eau et de sulfate d'ammonium combinés à l'albumine, elle varie d'une façon régulière avec la concentration en ions hydrogène de la solution, ainsi qu'avec sa teneur en sel, et les propriétés de l'albumine d'œuf ou, comme nous l'appelons l'hydrate d'albumine, dépendent, à leur tour, de sa composition même.

Les questions que je voudrais examiner d'un peu plus près devant vous ce soir, pourront se formuler comme suit :

1° Comment faut-il procéder pour préparer une solution d'albumine d'œuf bien définie?

2° Quel est le caractère et la composition de l'albumine d'œuf cristallisée au moyen du sulfate d'ammonium?

3° Les relations d'équilibre existant entre le précipité cristallisé et l'eau-mère qui l'entoure, s'accordent-elles avec la règle des phases formulée par Gibbs?

4° La solution d'albumine d'œuf exerce-t-elle une pression osmotique bien définie?

1° Préparation d'une solution d'albumine d'œuf bien définie.

La matière qui nous sert de point de départ est préparée avec l'albumine d'œuf de poule que — en suivant dans tous les points essentiels le procédé bien connu de Hopkins et Pinkus — nous débarrassons au préalable de sa globuline, pour la purifier ensuite par des cristallisations répétées au moyen du sulfate d'ammonium; le précipité est lavé convenablement avec une solution de sulfate d'ammonium appropriée. Dans le but de vérifier l'efficacité de ce procédé de purification, nous avons déterminé, dans les eaux-mères et les liquides de lavage des cristallisations successives, leur teneur en cendres, en mucoïde et en conalbumine, qui sont les impuretés les plus importantes de l'albumine d'œuf privée de globuline. Par là, nous avons pu montrer que l'*albumine d'œuf peut être, sans aucune difficulté, purifiée* de *cendres*, de *mucoïde* et de *conalbumine*, impuretés qui, *après trois cristallisations* suivies d'un *lavage ne s'y trouvent plus en quantité appréciable.* Vu que *toutes les albumines d'œufs* utilisées dans nos recherches ont été cristallisées *au moins six fois*, nous pouvons les regarder comme *exemptes des impuretés* en question.

Nous avons ainsi obtenu l'albumine d'œuf à l'état de « pureté ». Cependant elle renferme toujours du sulfate d'ammonium, et même en quantité assez abondante. A l'effet de l'éliminer, nous nous servons d'un appareil dont vous voyez ici une esquisse (*fig.* 1).

Un pareil sac de collodion (d'après Mallitano), préparé et desséché d'une façon convenable est perméable à l'eau et au sulfate d'ammonium, et imperméable à l'albumine. La solution d'albumine contenant du sulfate d'ammonium, mélangée de toluène afin d'obvier à la putréfaction, est placée dans le sac, que nous entourons d'eau refroidie (celle-ci ayant été préalablement bouillie). Le sulfate d'ammonium dialyse alors à travers le sac; en changeant assez souvent l'eau environnant le sac, on peut éliminer la *presque totalité* du sel. Dans le but d'empêcher que, par suite de la pression osmotique de l'albumine, une partie de l'eau ne pénètre dans le sac et ne vienne diluer l'albumine, nous produirons, par aspiration à travers la tubulure A, une sous-pression d'environ 25 cm. de mercure, par laquelle la pression osmotique de l'albumine se trouvera compensée.

Vous voyez ici (*fig.* 2) une batterie de 6 cellules de dialyse telle que nous en avons fait usage (la figure ne montre qu'un seul des six

sacs). Les cellules se trouvent l'une à côté de l'autre, entourées de glace dans une caisse en zinc, le tout renfermé dans une gla

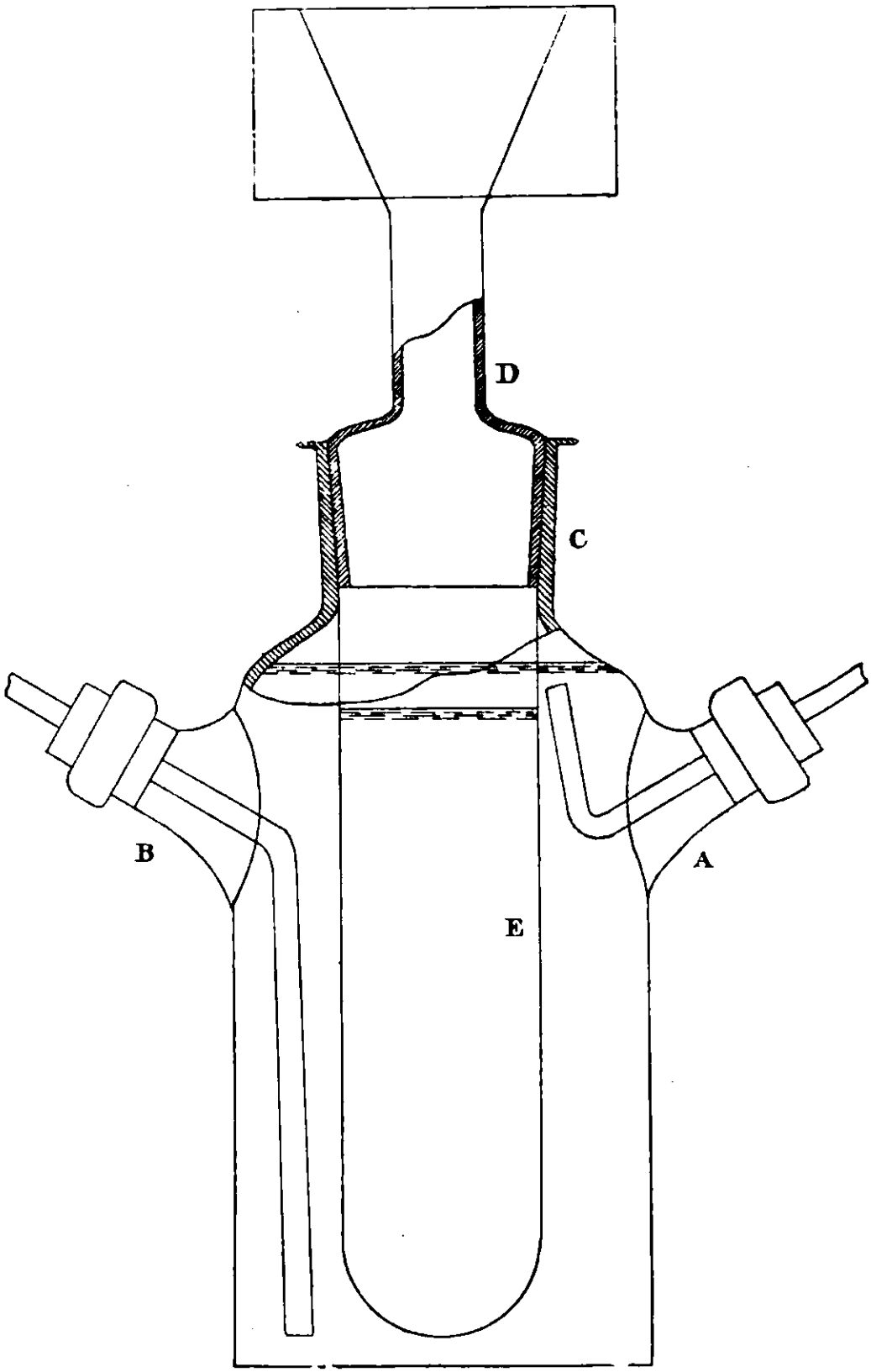


Fig.1

cière. A chaque cellule appartient un flacon H servant à recueillir le dialysat et qui est relié à un régulateur de la pression, ainsi qu'à une pompe et un manomètre, qui ne sont pas représentés dans la figure. G est un flacon à provision renfermant de l'eau distillée. Pendant la durée de la dialyse, la communication entre le

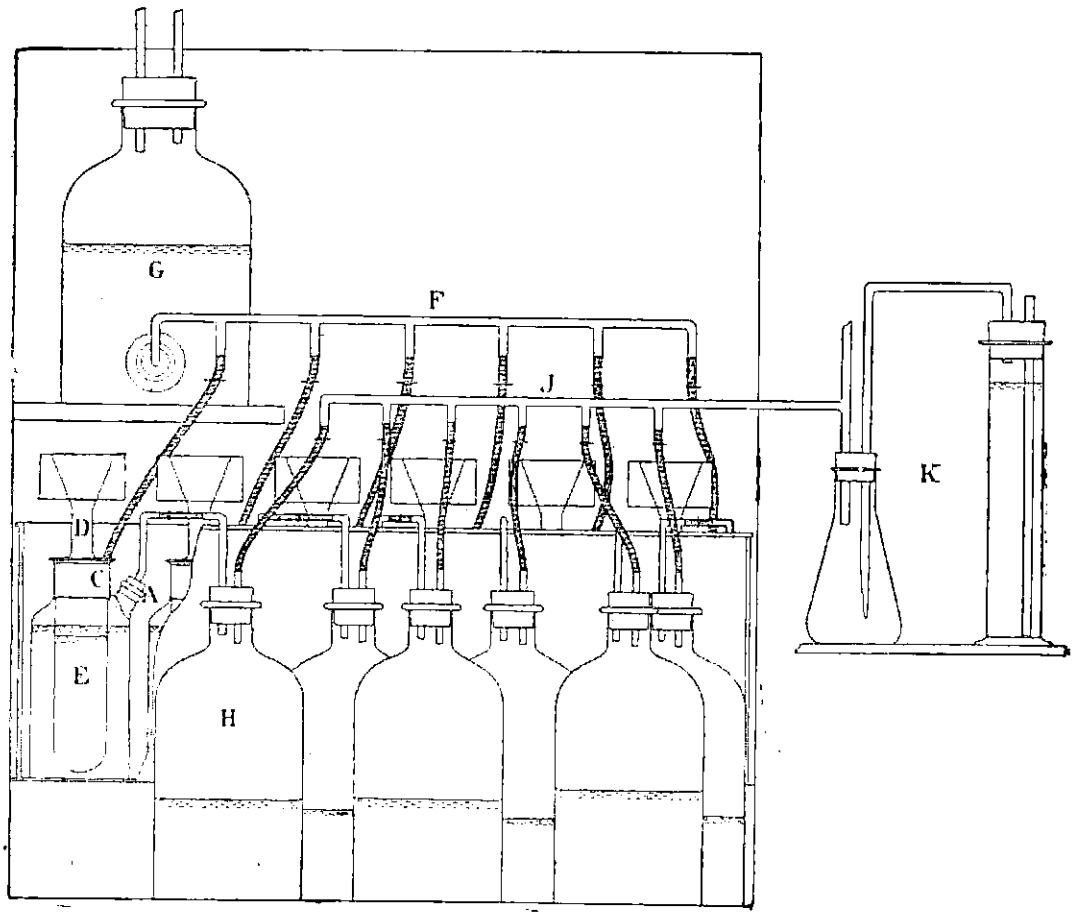


Fig. 2

flacon G et les cellules reste fermée au moyen de pinces; mais lorsqu'il faut changer le liquide extérieur des cellules, on ouvre la pince, et la sous-pression fait alors pénétrer le liquide extérieur dans le récipient H, en même temps que de l'eau pure afflue du flacon G.

Comme je l'ai dit tout à l'heure, on peut de cette façon éliminer *à peu près* la totalité du sulfate d'ammonium; effectivement, il n'en reste qu'une petite partie fractionnaire de 1 0/0. Cependant, même après une dialyse de plusieurs semaines, on ne parvient pas à faire disparaître complètement le sulfate d'ammonium, et, ce qui pis est, les deux composants de ce sel, l'ammoniaque et l'acide sulfurique ne restent pas en quantités équivalentes; un petit arti-

floc nous permet cependant d'arriver à l'élimination complète de l'un des deux composants, ou l'acide sulfurique ou l'ammoniaque.

Or, comme il est relativement facile de doser de faibles quantités d'ammoniaque, nous avons préféré éliminer l'acide sulfurique. Pour y arriver, on peut simplement, au cours de la dialyse, lorsque la majeure partie du sulfate d'ammonium a disparu, ajouter un peu d'ammoniaque, qui a pour effet d'enlever l'acide sulfurique à l'albumine d'œuf, de sorte qu'il peut alors diffuser au dehors du sac à l'état de sulfate d'ammonium. Evidemment, il reste alors de l'ammoniaque dans l'albumine, mais une fois la dialyse terminée, on peut en déterminer la proportion avec beaucoup de précision, de même que la teneur en albumine d'œuf peut être évaluée par une analyse.

Si on ajoute alors la quantité d'acide sulfurique (ou d'un autre acide quelconque) équivalente à celle d'ammoniaque trouvée, on a une *solution d'albumine d'œuf bien définie*, dont la *concentration en albumine est connue* et qui, outre l'albumine, *ne renferme qu'une faible proportion*, également *connue*, de *sulfate d'ammonium* (ou d'un autre sel d'ammonium), tandis qu'elle ne contient *ni acide ni ammoniaque en excès*. Ce dernier fait est d'une importance particulière à l'égard des propriétés de la solution, ce à quoi on n'a pas été suffisamment attentif jusqu'ici. — Inutile d'ajouter que, à partir de la solution ainsi obtenue, on peut, par addition d'acides, de sels ou de bases, préparer des solutions d'albumine de la composition la plus variée, mais toujours parfaitement connnue.

2° Quel est le caractère et la composition de l'albumine d'œuf cristallisée au moyen du sulfate d'ammonium?

Passons maintenant à l'examen de notre deuxième question, celle de savoir quel est le caractère et la composition de l'albumine d'œuf cristallisée à l'aide du sulfate d'ammonium?

On n'est point encore parvenu à se rendre un compte exact de la marche de la réaction qui a lieu lorsqu'une substance protéique est précipitée par addition d'un sel. Une conception assez généralement admise semble cependant être celle développée notamment par K. Spiro, d'après laquelle il s'agit ici d'une réaction de distribution entre deux phases bien distinctes, de telle façon qu'il se forme, d'un côté, une phase aqueuse, riche en sel, mais pauvre en matière protéique, et, d'autre part, une phase pauvre en eau et en sel, mais riche en protéine. Cette dernière, qui représente le pré-

cipité, consiste souvent en de fines gouttelettes qui se prennent plus ou moins rapidement — suivant les cas — en globulites.

Or, lorsqu'il s'agit de l'albumine d'œuf, il n'y a guère de différence essentielle entre la cristallisation effectuée à l'aide du sulfate d'ammonium et la précipitation de matière amorphe qui a lieu à une concentration de sel un peu plus forte, et, conséquemment, il parait naturel de considérer la cristallisation elle-même comme une distribution par phases. A l'appui de cette manière de voir, on pourrait citer le fait que, en dissolution impure, on voit souvent l'albumine d'œuf cristalliser en forme de fines aiguilles disposées en globulites; toutefois, cela ne peut évidemment pas tenir lieu de preuve. Il en est de même de cet autre fait, que dans certaines conditions, par exemple lorsque la concentration en ions hydrogène est plus forte que celle qui représente l'optimum de la cristallisation, l'albumine se sépare sous la forme d'une huile, qui peut graduellement passer à l'état cristallin; dans ce cas-ci, il faut remarquer qu'il s'agit non pas de la précipitation de l'albumine cristallisable ordinaire, mais de celle d'une toute autre substance, résultant de sa combinaison avec l'acide sulfurique.

Selon nous, dans une cristallisation normale de l'albumine d'œuf, il ne se fait pas de division en phases du genre en question. Ni macroscopiquement ni sous le microscope nous n'avons pu constater aucune formation de gouttes.

Si à une solution d'albumine on ajoute, par exemple, du sulfate d'ammonium en quantité telle que, après agitation, il reste une faible portion de précipité amorphe non dissous, on obtient, par filtration, une solution limpide qui apparait tout à fait comme une solution sursaturée. En l'amorçant, puis remuant, on la verra cristalliser rapidement, alors que, si elle n'est pas amorcée et qu'on la laisse en repos, elle demeurera limpide pendant des heures pour cristalliser à la fin spontanément. En somme, il ne parait pas y avoir lieu de considérer la cristallisation de l'albumine d'œuf comme essentiellement différente des cristallisations en général; selon nous, il s'agit simplement de la cristallisation d'une solution sursaturée d'un corps cristallisant lentement.

Pour illustrer la forme et l'aspect extérieur des cristaux, je vais vous montrer deux microphotographies : l'une (*fig.* 3) relative à une cristallisation où il n'y avait pas d'acide sulfurique en excès, l'autre (*fig.* 4) représentant une cristallisation en milieu légèrement acide, conditions dans lesquelles les cristaux prennent souvent une forme un peu pointue. Ces dessins, d'accord avec ce qui est connu depuis longtemps sur les cristaux d'albumine d'œuf en

général, montrent que nous sommes en présence de cristaux

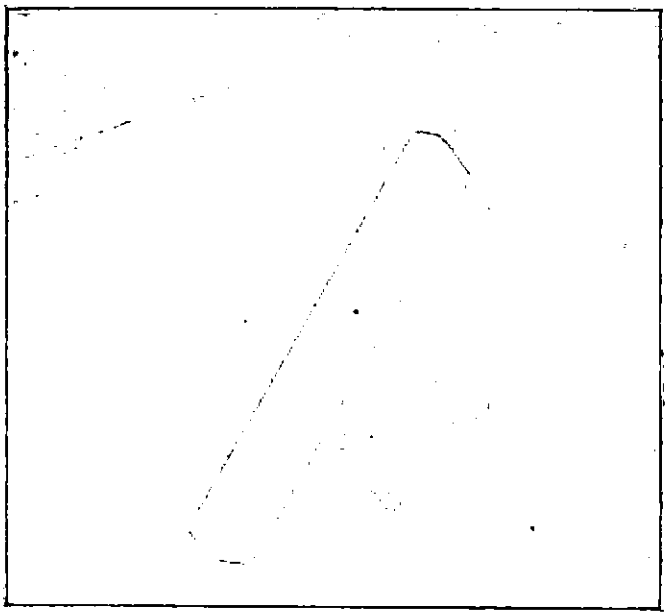


Fig. 3.

bien développés, mesurables, caractéristiques de la substance en question.

C'est ici le lieu de tâcher d'éclaircir la question relative à la

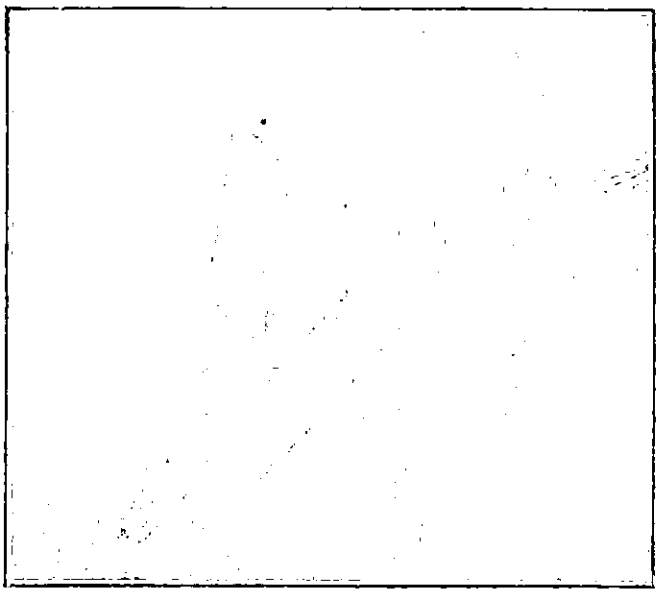


Fig. 4.

composition du précipité cristallisé, question sur laquelle on n'a avancé jusqu'ici que des conjectures plus ou moins vagues. C'est une question qui embrasse un certain nombre de problèmes dis-

tincts. En effet, on peut se demander, d'abord, si les cristaux renferment de l'eau; puis, s'ils contiennent de l'ammoniaque ou de l'acide sulfurique, ou peut-être l'un et l'autre, auquel cas il importe de savoir si ces deux corps, l'ammoniaque et l'acide sulfurique, sont en quantités équivalentes ou non. Enfin, il sera d'une grande importance pour notre connaissance du processus de cristallisation, de rechercher si la composition des cristaux est toujours la même, ou si elle varie avec les conditions de cristallisation.

Il n'est pas facile de donner une réponse satisfaisante à ces questions, parce qu'il n'est pas possible de préparer les cristaux à l'état pur et sec, permettant de les soumettre à des analyses sûres et exactes. Quelque peine qu'on prenne pour écarter l'eau-mère, il en reste toujours un peu, et toutes les tentatives qu'on fera pour s'en débarrasser amèneront inévitablement une altération de la composition des cristaux. Il en est naturellement de même pour la dénaturation et le lavage subséquent de l'albumine.

En raison de ces difficultés, les chimistes qui ont abordé jusqu'à présent ce problème n'y ont pas donné suite. Quant à nous, nous n'avons pas non plus réussi à donner une réponse complète à toutes les questions posées ci-dessus ; pourtant nous pensons avoir réalisé un pas assez important en avant.

Il résulte de nos recherches que l'albumine d'œuf cristallisée ne contient ni ammoniaque ni acide sulfurique en quantité appréciable, mais bien de l'eau en abondance. Le temps qui nous est assigné ce soir ne me permet pas de vous démontrer avec une précision mathématique comment on peut calculer la quantité de cette eau au moyen d'analyses combinées de la liqueur filtrée et du précipité avec l'eau-mère qui l'entoure. Si, en effet, on fait cristalliser l'albumine et qu'on en opère la filtration avec les précautions nécessaires, pour déterminer ensuite par des analyses bien précises la proportion d'azote ammoniacal (désignons-la par a_f) et d'azote protéique (p_f) contenue dans 100 grammes du filtrat, et pour évaluer aussi la quantité d'azote ammoniacal (a_b) et d'azote protéique (p_b) se trouvant dans 100 grammes du précipité avec l'eau-mère adhérente, on aura :

$$r = \frac{100(a_f + a_b)}{a_f p_b + a_b p_f},$$

où r désigne le facteur par lequel le poids de l'azote protéique doit être multiplié pour donner le poids de l' « hydrate d'albumine » cristallisé. Ce facteur r, nous l'avons trouvé égal à 7,86,

TABL

Aperçu de la grandeur du facteur r, e

Date.	Température.	Durée en jours.	Remarques.
Avril 1913.....	5°	2	Variation de la température des expériences et de la durée de cristallisation.
Avril 1913.....	18°	2	
Avril 1913.....	11°	12	
Avril 1913.....	24°	4	
Octobre 1913.....	4°	3	
Octobre 1913.....	24°	3	
Novembre 1913..	18°	10	L'expérience a porté sur une albumi tirée d'œufs anciens, cristallisant nettem bien que très lentement.

ulée d'après la formule $r = \frac{100(a_f \div a_b)}{a_f \cdot p_b \div a_b \cdot p_f}$

100 gr. du *liquide filtré* ont contenu :		100 gr. du *précipité* avec *l'eau-mère* entourante ont contenu :			r.	Moyenne de r.
Azote ammoniacal (a_f).	Azote protéique (p_f).	Marque de la prise.	Azote ammoniacal (a_b).	Azote protéique (p_b).		
4.7000	0.0228	I II III	3.8960 3.8520 3.9220	2.1871 2.3045 2.1267	7.89_0 7.89_3 7.85_4	7.87_9
4.6870	0.0316	I II III	4.1050 4.0330 4.1400	1.6332 1.7983 1.5170	7.73_4 7.87_8 7.83_7	7.81_6
4.8321	0.0151	I II III	4.1574 4.2147 4.2982	1.7978 1.6581 1.4332	7.82_3 7.76_8 7.78_2	7.79_1
4.8270	0.0161	I II III	3.9990 4.0300 4.0610	2.1870 2.0980 2.0240	7.89_1 7.92_0 7.89_3	7.90_1
4.6460	0.0562	I II III	4.0910 4.0210 4.0580	1.5910 1.7180 1.6630	7.73_4 7.91_6 7.84_2	7.83_1
4.6550	0.0343	I II III	3.7600 3.7620 3.8030	2.4700 2.4670 2.3730	7.87_2 7.86_4 7.78_7	7.84_1
4.7648	0.0377	I II III	3.6791 3.7155 3.6872	2.9043 2.8381 2.8763	7.92_4 7.84_0 7.94_2	7.90_2

Date.	Température.	Durée en jours.	Remarques.
Novembre 1913..	19°	11	rapide — Le dispositif a été le même pour ces deux expériences simultanées, sauf que dans la première tout le sulf. d'am. a été ajouté à la fois de façon à provoquer une cristallisation rapide, tandis que dans la seconde on l'a ajouté par petites doses successives, de sorte que la cristallisation s'est opérée lentement.
Novembre 1913..	19°	11	lente
Mai 1914	19°	5	Dans la première de ces trois expériences la quantité de sulf. d'am. était si petite, que seulement une faible partie de l'albumine cristallisé. Le filtrat provenant de la première expérience a été utilisé pour la deuxième, avec addition d'une nouvelle dose de sulf. d'am., et le nouveau filtrat a servi de la même façon à la troisième expérience. Cette cristallisation fractionnée permettait d'espérer qu'on verrait se manifester une différence possible dans le degré de dispersion de l'albumine.
Mai 1914	19°	5 + 5	
Mai 1914	19°	5 + 5 + 5	
Avril 1915.....	19°	9	Alors que dans la première de ces expériences, la concentration en ions hydrogène était sensiblement la même que dans les autres cristallisations, elle était bien plus forte dans la seconde, où le filtrat accusa $p_{H+} = 4.417$.
Avril 1915.....	19°	9	

100 gr. du *liquide filtré* ont contenu :		100 gr. du *précipité* avec *l'eau-mère* entourante ont contenu :			r.	Moyenne de r.
Azote ammoniacal (a_f).	Azote protéique (p_f).	Marque de la prise.	Azote ammoniacal (a_b).	Azote protéique (p_b).		
4.6966	0.0235	I II III	3.7563 3.7042 3.7300	2.5834 2.6802 2.6508	7.80_7 7.93_9 7.81_9	7.85_5
4.6868	0.0344	I II III	3.5429 3.5465 3.5481	3.0945 3.0965 3.0791	7.95_4 7.92_3 7.95_7	7.94_5
4.0037	0.4036	I II III	3.0827 3.0906 3.0683	3.2368 3.2056 3.2886	7.86_2 7.88_0 7.84_2	7.86_1
4.4191	0.1100	I II III	3.1788 3.2784 3.2062	3.6617 3.3710 3.5855	7.83_4 7.84_7 7.82_9	7.83_7
5.4181	0.0040	I II	4.6834 4.5686	1.7372 2.0139	7.82_1 7.79_8	7.81_0
4.3644	0.1240	I II III	3.2179 3.2120 3.2236	3.4069 3.4242 3.3961	7.92_3 7.92_2 7.91_0	7.91_8
4.3942	0.0551	I II III	3.4264 3.4769 3.3910	2.7959 2.6641 2.9184	8.00_0 7.96_6 7.93_8	7.96_8
		Moyennes des 12 premières valeurs.....				7.86

alors que pour l'albumine anhydre il devrait être de 6,45, d'où nous pouvons calculer que dans les cristaux il y a, par gramme d'albumine anhydre, environ 0gr, 22 d'eau.

Nous avons exécuté un assez grand nombre de ces essais de cristallisation — avec les analyses qu'ils nécessitent — en variant de diverses façons les conditions expérimentales. Ce sont des essais qui exigent qu'on y apporte des soins minutieux et, par conséquent, ils demandent beaucoup de temps. Les résultats se trouvent inscrits sur le tableau I.

Comme vous le voyez, nous avons fait varier la température de ces expériences de 4 à 24 degrés centigrades, et la durée de cristallisation de 2 à 12 jours.

Ainsi qu'il ressort des remarques faites dans la quatrième colonne du tableau, nous avons opéré aussi bien sur des œufs frais pondus que sur des œufs anciens; la cristallisation a été effectuée tantôt brusquement, tantôt d'une façon lente ; dans certains cas, c'était une cristallisation fractionnée, et dans quelques essais enfin, elle s'est opérée à des concentrations différentes en ions hydrogène.

En ce qui concerne les expériences avec cristallisation fractionnée (mois de mai 1914), il est à remarquer d'abord que dans la première de ces expériences la quantité de sulfate d'ammonium était si faible que seulement une petite partie de l'albumine a cristallisé. La liqueur filtrée de cette expérience fut utilisée pour la deuxième expérience, avec addition d'une nouvelle dose de sulfate d'ammoniaque, et le filtrat obtenu alors fut employé de la même façon pour la troisième expérience.

D'après les constatations faites par Sven Odén, à la suite de ces précipitations de solutions colloïdales de soufre, on devait s'attendre à voir se manifester une différence éventuelle dans le degré de dispersion de l'albumine, mais comme il appert de notre tableau, le facteur reste le même dans nos trois expériences, attendu que l'écart ne dépasse point la limite des erreurs expérimentales. Il en est sensiblement de même dans toutes ces expériences, sauf peut-être celle figurant en dernier lieu dans le tableau, où l'on trouve r égal à environ 7.97. Cette anomalie semble pourtant s'expliquer d'une façon naturelle par cette circonstance, que, dans cette expérience, la cristallisation s'est pratiquée en milieu franchement acide : dans ces conditions, l'albumine d'œuf est apte à lier un peu d'acide sulfurique et à le faire passer ainsi dans les cristaux qui, comme on l'a vu, affectent alors une forme plus ou moins pointue. Cela étant, le facteur r se rapportera aux teneurs en eau et en

acide sulfurique réunies, et si — à l'aide d'un calcul que ce n'est pas ici le lieu d'exposer — on fait une correction à l'égard de cette teneur en acide sulfurique, on verra la valeur de r se rapprocher beaucoup du chiffre normal, 7,86.

Ainsi donc, nous pouvons regarder comme un fait établi, que l'albumine d'œuf cristallise constamment à l'état hydraté, et que la teneur en eau est une quantité constante même lorsque les conditions de cristallisation varient dans des limites assez larges.

3° Les relations d'équilibre entre le précipité cristallisé et l'eau-mère entourante sont-elles en accord avec ce qu'exige la loi Gibbs des phases ?

Pour ce qui concerne l'état d'équilibre entre l'hydrate d'albumine et l'eau-mère qui l'entoure, il faut m'expliquer en peu de mots. La cristallisation, surtout vers la fin, se fait très lentement ; en général, c'est seulement après plusieurs semaines que l'état d'équilibre se sera établi. La proportion d'hydrate d'albumine qui reste à ce moment dans la solution, dépend de la température et de la teneur en sel de la solution. Cependant, je ne saurais entrer dans les détails ; il faudra me borner à discuter la question de savoir si les relations d'équilibre que nous avons trouvées s'accordent avec la loi des phases de Gibbs.

La règle énoncée par Gibbs relativement aux phases se rapporte, vous le savez, à l'état d'équilibre des systèmes hétérogènes composés de plusieurs phases. Cette loi se laisse formuler ainsi :

Le nombre des phases + le nombre des degrés de liberté
= le nombre des composants + 2.

Je crois utile d'éclaircir l'application de cette règle si importante à l'aide d'un exemple très simple. Prenons un sel quelconque, soit un peu de salpêtre, versons dessus une quantité d'eau insuffisante à le dissoudre entièrement, puis remuons bien : nous verrons alors une partie du salpêtre entrer en dissolution aqueuse, tandis que le reste demeurera inattaqué. En partant de ces deux composants, eau et salpêtre, nous aurons formé un système hétérogène, se trouvant à l'état d'équilibre et constitué par trois phases, à savoir : 1° le salpêtre solide ; 2° la solution liquide saturée de salpêtre et 3° la phase gazeuse, formée de vapeur d'eau. D'après la règle des phases, le nombre de degrés de liberté sera alors de 1 ($3 + x = 2 + 2$, $x = 1$), c'est-à-dire que, si nous choisissons une seule quantité, le système est invariant. Si, par exemple,

je choisis une température déterminée, la concentration du salpêtre dans la solution se trouvera définie; réciproquement, si je désire que la solution de salpêtre, à l'état d'équilibre, ait telle ou telle concentration, il faudra forcément employer une température bien déterminée.

Or la chimie colloïdale nous apprend que la loi des phases, sous sa forme primitive, ne s'applique pas aux matières colloïdes, auxquelles appartiennent justement les albumines.

Je ne parlerai pas ici des colloïdes de suspension, qui présentent sans doute souvent un état de choses plus compliqué : je m'en tiendrai à l'albumine d'œuf, dont je regarde les solutions aqueuses comme des solutions véritables sous tous les rapports. Quand on fait précipiter une solution d'albumine d'œuf au moyen du sulfate d'ammonium, et qu'on abandonne le tout au repos jusqu'à ce que la cristallisation ait avancé au point où se produira l'équilibre, on aura créé, avec les trois composants, eau, albumine d'œuf et sulfate d'ammonium, un système hétérogène formé de trois phases, à savoir :

1° L'albumine d'œuf solide, cristallisée ;

2° la solution aqueuse contenant du sulfate d'ammonium et de l'albumine ;

3° la phase gazeuse, constituée par la vapeur d'eau.

Le système devrait donc, d'après la règle des phases, avoir deux degrés de liberté, puisque $3 + 2 = 3 + 2$. Si donc on choisit par exemple : 1° la température et 2° la concentration en sulfate d'ammonium, le système devrait être complètement défini. Autrement dit, à une telle cristallisation, à une température déterminée et à une concentration déterminée en sulfate d'ammonium, il se produirait dans la solution une concentration bien définie en albumine d'œuf. Cependant, il n'en est rien, par cette raison, dit-on, que la loi des phases ne s'applique pas aux substances colloïdales.

En réalité, il faut chercher la cause de ce désaccord dans un fait dont on n'a pas tenu compte : c'est que l'albumine d'œuf employée ne renferme pas toujours le même excès d'acide ou d'ammoniaque ; et il en est de même du sulfate d'ammonium, qui ne contient presque jamais des proportions équivalentes d'ammoniaque et d'acide sulfurique. En d'autres termes, on n'a pas affaire à trois composants seulement, mais à quatre, savoir : eau, albumine d'œuf, ammoniaque et acide sulfurique, ou, autrement dit, à eau, albumine, sulfate d'ammoniaque et excès d'acide sulfurique ou d'ammoniaque. C'est ce dernier composant qui détermine la concentration en ions hydrogène de la solution. L'importance de

la concentration ionique au point de vue d'une cristallisation complète, ressort de ces courbes (*fig.* 5) qui se rapportent à des conditions

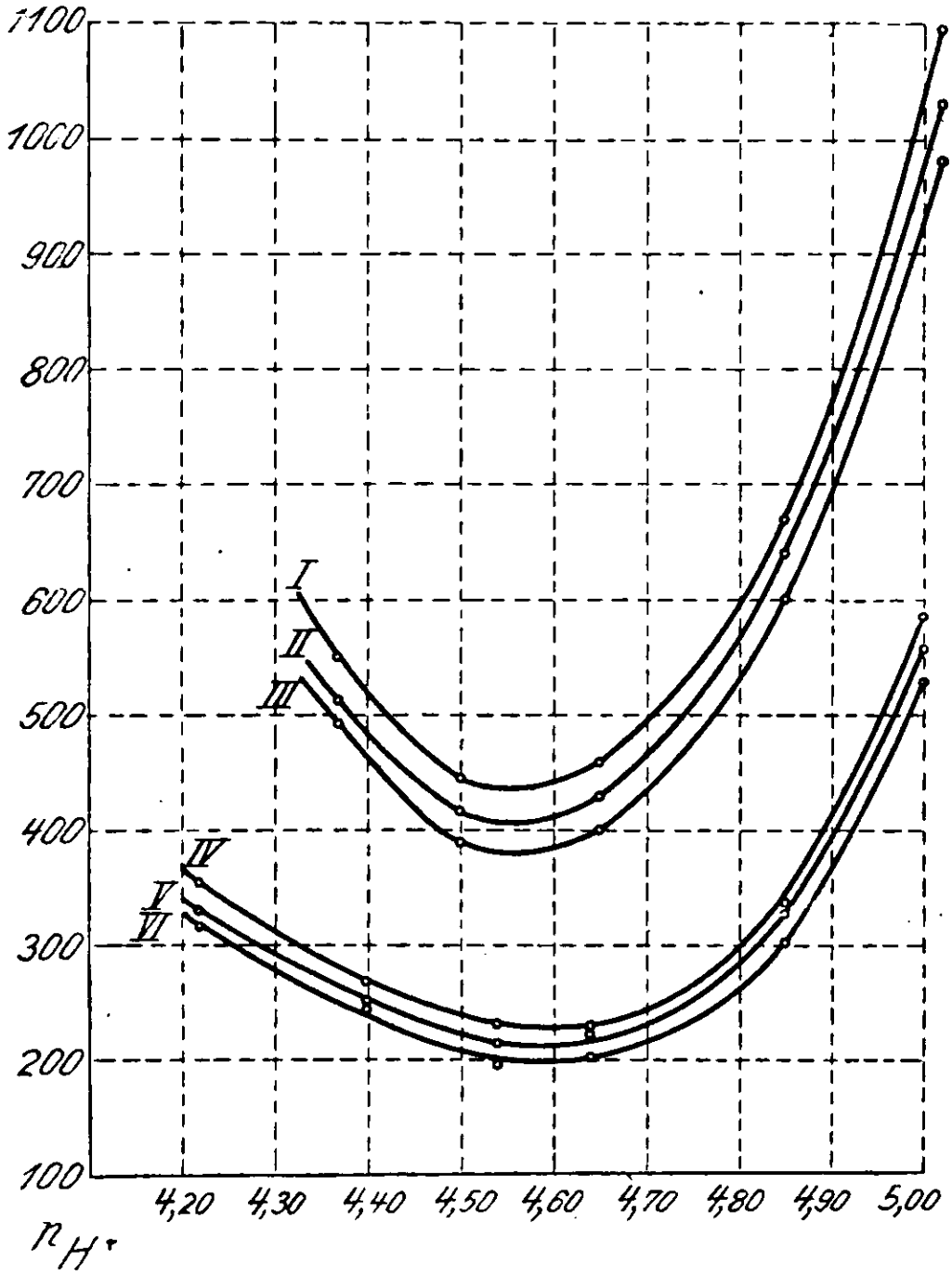


Fig. 5.

expérimentales différentes de concentration en sulfate d'ammonium, de temps et de température de cristallisation, et dont l'abscisse représente l'exposant des ions hydrogène de la solution (p_H), tandis que l'ordonnée indique la quantité d'albumine d'œuf qui à cette c ncentrati n on le . L'inspection de ces

courbes montre qu'il y a une certaine concentration en ions hydrogène où la cristallisation est la plus complète, et l'on voit que cette concentration joue un rôle capital à cet égard.

En tenant compte de ce fait, le nombre des composants étant de 4, il s'ensuit que le nombre des degrés de liberté sera de 3, puisque $3 + 3 = 4 + 2$. Et ceci s'accorde parfaitement avec ce que nous avons déjà vu ; car à une température déterminée, une concentration déterminée en sulfate d'ammonium et une concentration déterminée en ions hydrogène, le système se trouve bien défini.

C'est ici le lieu de signaler un autre fait concernant l'équilibre hétérogène dont je parle : c'est que les proportions réciproques des diverses phases sont sans importance pour l'état d'équilibre. Prenons l'exemple de tout à l'heure — salpêtre et eau — et nous verrons que l'état d'équilibre est tout à fait indépendant de la quantité, petite ou grande, de salpêtre qui reste indissous. Pour peu qu'il reste une partie de la phase solide, on verra se former une solution saturée à la température considérée, solution dont la concentration sera la même quelle que soit la quantité qui reste de la phase solide.

De même, si la règle des phases est exacte, la cristallisation d'une solution d'albumine aboutirait toujours à l'établissement du même état d'équilibre quelle que soit la concentration initiale de l'albumine, pourvu que les autres facteurs restent les mêmes. A même température et à même concentration en sulfate d'ammonium et en ions hydrogène, la quantité d'albumine d'œuf cristallisée dans une forte solution d'albumine serait considérable, tandis que la quantité d'albumine cristallisée dans une solution peu concentrée serait peu considérable ; mais la concentration de l'albumine restant en dissolution serait la même dans les deux cas.

Cependant, selon l'opinion généralement reçue, l'albumine d'œuf et les autres substances protéiques ne se comportent pas ainsi : c'est que, en effet, on trouve que, plus la solution était forte au début, moins elle contient quand la cristallisation a fini.

C'est là ce que tend à prouver le résultat d'une expérience sur ce sujet par Chick et Martin. (Tableau II.)

Le rapport du sulfate d'ammonium à l'eau y est bien maintenu constant (31.100) ; mais la concentration initiale de l'albumine d'œuf descend au cours des essais, et la sixième colonne, où se trouve indiquée l'analyse de la liqueur filtrée provenant du précipité, montre que plus la solution d'albumine était concentrée au début, moins il y a d'albumine dans 100 grammes de liqueur filtrée (le troisième essai paraît entaché d'une erreur expérimen-

TABLEAU II.

Precipitation of pure egg-albumin with ammonium sulphate; influence of concentration of protein.

Ratio salt/water constant = $^{31}/_{100}$.
Concentration of protein varying.

Albumin g.	Water g.	Salt g.	G. albumin in 100 g. total mixture.	G. albumin to 31 g. salt and 100 g. H^2O.	G albumin in 100 g. filtrate.	G. albumin precipitated from 100 g. total mixture.	Protein. ppted. 0/0.
1.90	56.92	17.65	2.481	3.33	1.130	1.351	54.4
1.90	36.92	11.44	3.775	5.14	1.115	2.660	70.4
3.79	50.85	15.76	5.383	7.45	1.159	4.224	78.5
7.59	53.69	16.64	9.738	14.13	0.935	8.803	90.4
4.74	17.31	5.36	17.306	27.4	0.772	16.534	95.5

tale). Chick et Martin n'ont déterminé dans le filtrat autre chose que l'albumine d'œuf; pour ce qui est du rapport de l'eau au sulfate d'ammonium, ils posent en fait qu'il s'est maintenu constant (31.100) dans tous leurs essais. Voilà en quoi ils ont tort.

En effet, nous avons vu aujourd'hui, que lorsque l'albumine cristallise — et il en est sans doute essentiellement de même lorsqu'elle est précipitée — par addition de sulfate d'ammonium, les

TABLEAU III.

Recalculation des expériences de Chick et Martin.
On compte que 1 gramme d'albumine lie $0^g,22$ d'eau.

Composition de la liqueur expérimentée.			Pour 100 gr. d'eau, on trouve :		Dans 100 gr. de filtrat, on trouve :		Le filtrat renferme donc par 100 gr. d'eau :	
Hydrate d'albumine en g.	Eau en g.	Sulfate d'ammon. en g.	Hydrate d'albumine en g.	Sulfate d'ammon. en g.	Hydrate d'albumine en g.	Eau + sulfate d'ammon. en g.	Hydrate d'albumine en g.	Sulfate d'ammon. en g.
2.32	56.50	17.65	4.11	31.24	1.379	98.621	1.835	31.24
2.32	36.50	11.44	6.36	31.34	1.360	98.640	1.811	31.34
4.62	50.02	15.76	9.24	31.51	1.414	98.586	1.886	31.51
9.26	52.02	16.64	17.80	31.99	1.141	98.859	1.523	31.99
5.78	16.27	5.36	35.53	32.94	0.942	99.058	1.264	32.94

cristaux renferment une proportion considérable d'eau (1 gramme d'albumine, nous l'avons vu, fixe $0^{gr},22$ d'eau), et vous comprenez donc que plus il a été précipité d'albumine, plus il aura été enlevé d'eau à la solution, et plus grande sera devenue sa concentration en sulfate d'ammonium. En recalculant cet essai et tenant compte du fait que nous venons de relever — ainsi que nous l'avons fait dans le tableau III — on trouvera que la diminution du taux d'albu-

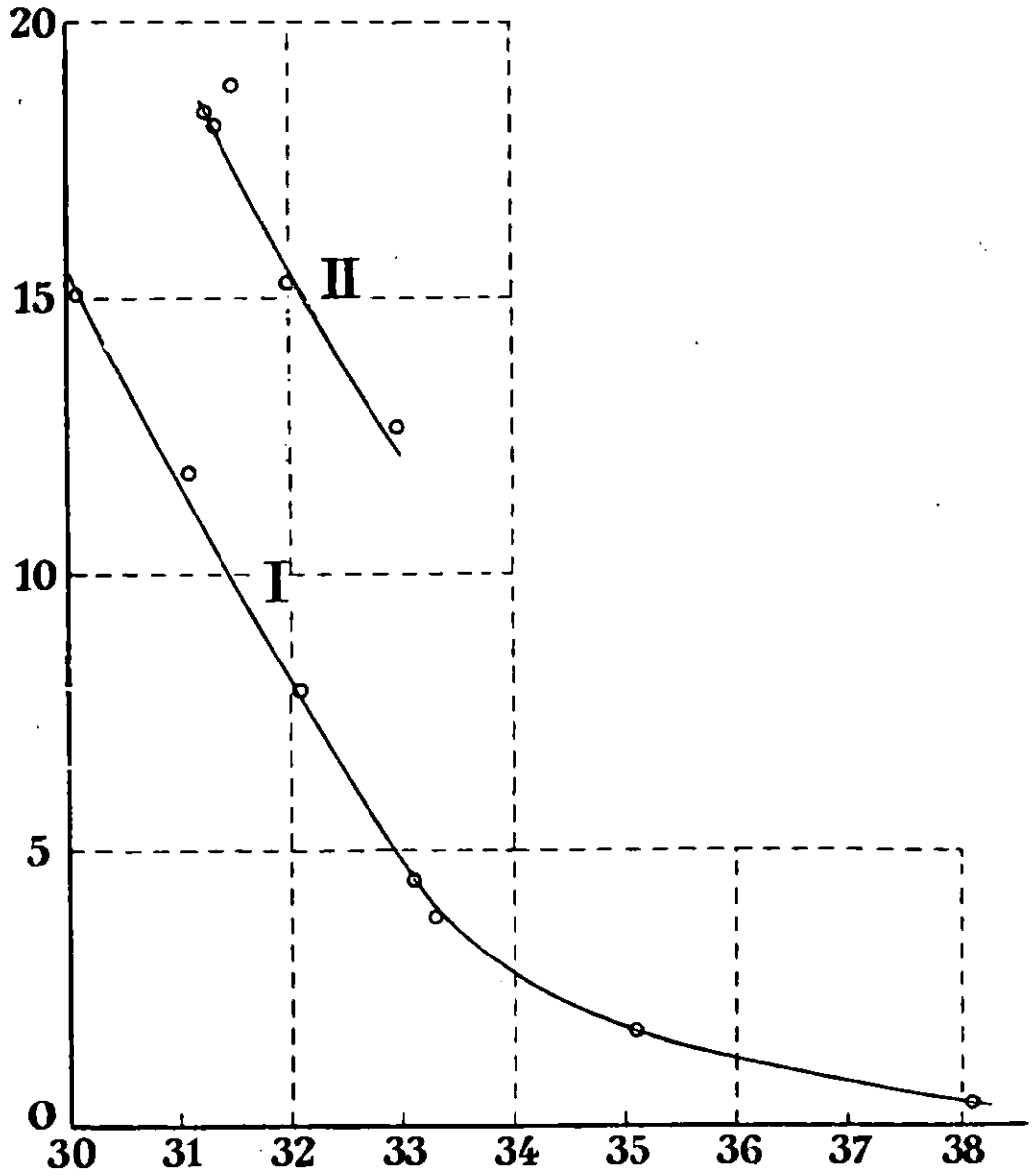


Fig. 6.

mine dans le filtrat correspond exactement à l'accroissement de la concentration en sulfate d'ammonium. L'essai est exprimé graphiquement par le petit fragment de courbe (*fig.* 6) qui, comme vous le voyez, est exactement parallèle à la courbe principale, laquelle

montre précisément comment la teneur en albumine du filtrat varie avec la concentration en sulfate d'ammonium.

De notre côté, nous avons aussi procédé à des essais sur l'influence exercée par la concentration initiale en matière protéique. Nous avons bien tenu compte de ce fait, que l'albumine d'œuf cristallise avec de l'eau et, en conséquence, pour notre dispositif expérimental, nous nous sommes arrangés de manière à ce que, après la cristallisation de l'albumine, la concentration du sulfate d'ammonium reste la même dans tous les essais, ce que nous avons eu soin de vérifier par des analyses.

La figure 7 représente les résultats d'une série de cinq essais

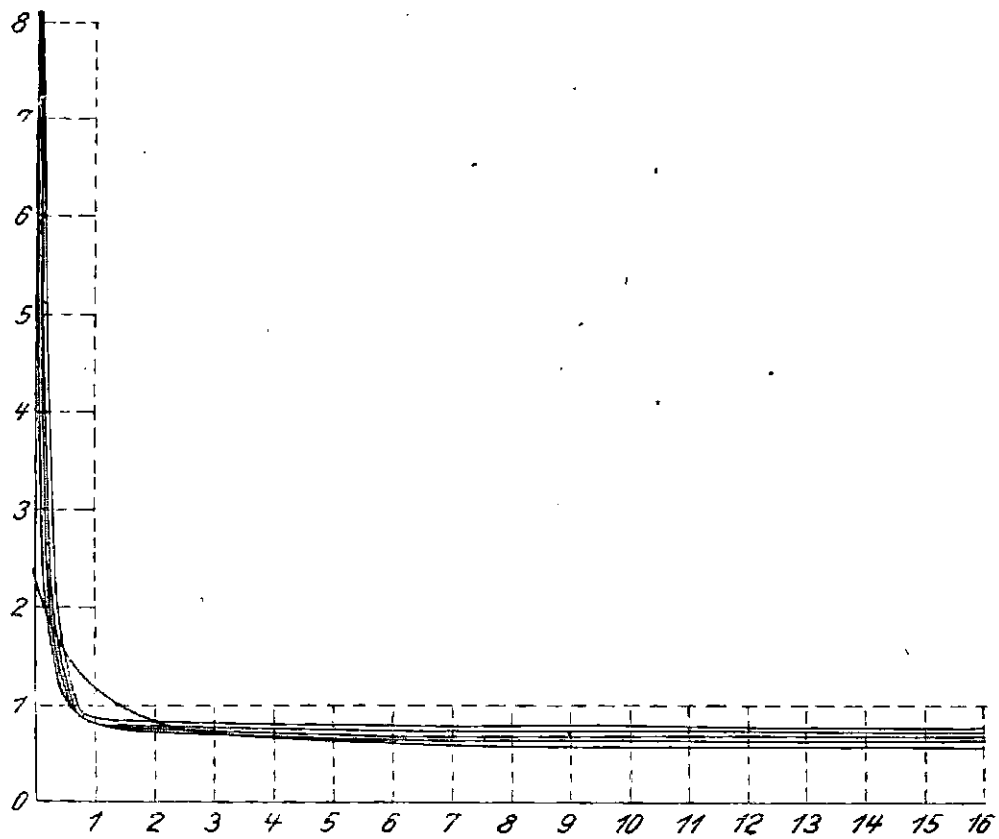


Fig. 7.

dans lesquels la concentration en sulfate d'ammonium était toujours de 26gr,658 de sulfate d'ammonium par 100 grammes d'eau, alors que la concentration protéique initiale variait comme suit : 2gr,35; 4gr,70; 7gr,00; 9gr,40 et 14gr,10 d'hydrate d'albumine par 100 grammes d'eau. Comme ordonnée — je l'ai déjà dit — nous avons pris la concentration en hydrate d'albumine, comme abscisse la durée de cristallisation en jours. Il ressort de ces courbes que la cristallisation s'opère un peu plus lentement dans celui de nos cinq essais où la concentration protéique était la

moins élevée; mais — comme vous le voyez, et comme on devait s'y attendre d'après la loi des phases — la concentration finale s'est trouvée être sensiblement la même dans tous les essais, quelle que fût la concentration protéique initiale.

Nous tirons de ces résultats la conclusion que la loi Gibbs des phases est tout aussi applicable aux solutions d'albumine d'œuf qu'aux solutions véritables; si jusqu'ici on s'est refusé à le reconnaître, la cause doit en être cherchée dans la manière plus ou moins défectueuse dont les expériences ont été réalisées.

4° Les solutions d'albumine d'œuf ont-elles une pression osmotique bien définie?

Nous allons maintenant aborder la dernière des questions qui nous occupent ce soir, soit celle relative à la pression osmotique des solutions d'albumine d'œuf.

Le but principal de nos recherches touchant ce problème consistait, tout d'abord, à examiner si la pression osmotique d'une solution d'albumine d'œuf peut être considérée comme une quantité variant avec la composition de la solution, mais par ailleurs constante, indépendante de l'âge et de l'histoire antérieure de la solution, etc.

De plus, nous avons recherché la relation existant entre les modifications à la composition de la solution, d'une part, et, de l'autre, les modifications correspondantes subies par la pression osmotique de la solution.

Le principe qui préside à la méthode que nous avons employée, peut se résumer comme suit :

Quand dans un sac de collodion (Malfitano) on place une solution d'albumine d'œuf contenant du sulfate d'ammonium — solution que nous désignons par « liquide intérieur » — et que nous faisons plonger ce sac dans une solution de sulfate d'ammonium — le « liquide extérieur » — ayant la même concentration saline que le liquide intérieur, il y aura entre les liquides intérieur et extérieur équilibre de diffusion par rapport à l'eau et au sulfate d'ammonium. Cependant, par suite de la pression osmotique de l'albumine d'œuf faisant partie du liquide intérieur, qui ne peut traverser le sac, on verra du liquide extérieur pénétrer au travers du sac dans le liquide intérieur. Si l'on veut empêcher cette pénétration, il faut exercer une contre-pression sur le liquide intérieur. Si cette contre-pression est moindre que la pression osmotique exercée par l'albumine, la pénétration du dehors au dedans se

continuera toujours, bien que plus lentement que s'il n'y avait pas de contre-pression. — Au contraire, dans le cas où la contre-pression sera plus grande que la pression osmotique de l'albumine, la conséquence sera que de l'eau et du sulfate d'ammonium seront expulsés du sac. Enfin, lorsque la contre-pression est égale à la pression osmotique, il n'y aura mouvement ni du dehors au dedans ni dans le sens opposé.

Vous comprendrez aisément que sur ces faits on pourra fonder une mesure de la pression osmotique : il s'agira simplement d'estimer quelle est la contre-pression qu'il faudra employer pour empêcher le liquide intérieur de migrer vers le liquide extérieur, ou inversement.

La figure 8 montre l'appareil — l'osmomètre — construit à cet effet. A est le sac de collodion, dont est revêtu un tube de verre bouché à l'émeri, le bouchon, également en verre, étant percé d'un trou et muni d'un tube capillaire. Ce dernier est pourvu d'un robinet, et sa partie moyenne porte des divisions.

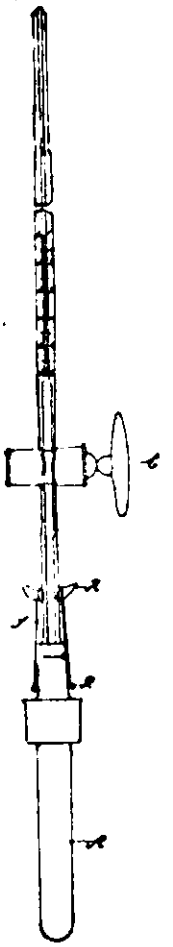


Fig. 8.

L'image suivante (*fig.* 9) montre comment le sac de collodion A, a été tiré en haut de façon à entourer le tube de verre ; autour du sac se trouve un tube en caoutchouc Q, entouré lui-même d'un collier en verre. De cette façon, on peut aisément procurer une étanchéité complète.

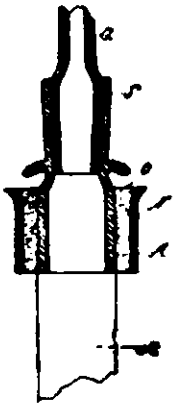


Fig. 9.

Sur la figure 10 vous voyez l'appareil en son entier. Le liquide intérieur remplit le sac de collodion et le tube capillaire jusqu'à la partie divisée du tube. Après les avoir remplis on ferme le robinet C, et l'on installe l'osmomètre dans le liquide extérieur qui se trouve dans un vase Dewar muni d'un agitateur et d'un thermomètre Beckmann. On place le tout dans une étuve bien réglée (on ne la voit pas dans la figure) jusqu'au lendemain pour établir l'équilibre de température et aussi l'équilibre complet de diffusion. Avant de procéder à la mesure, on ouvre le robinet, et on établit la contre-pression en soulevant ou abaissant le réservoir d'eau H, de sorte que l'air dans le réservoir I est comprimé ou dilaté, de façon à exercer une pression plus ou moins forte sur le liquide intérieur.

On lit la grandeur de la pression comme la différence de hau-

teur entre les ménisques des deux branches du manomètre M, et il s'agit alors de déterminer à quelle contre-pression le liquide

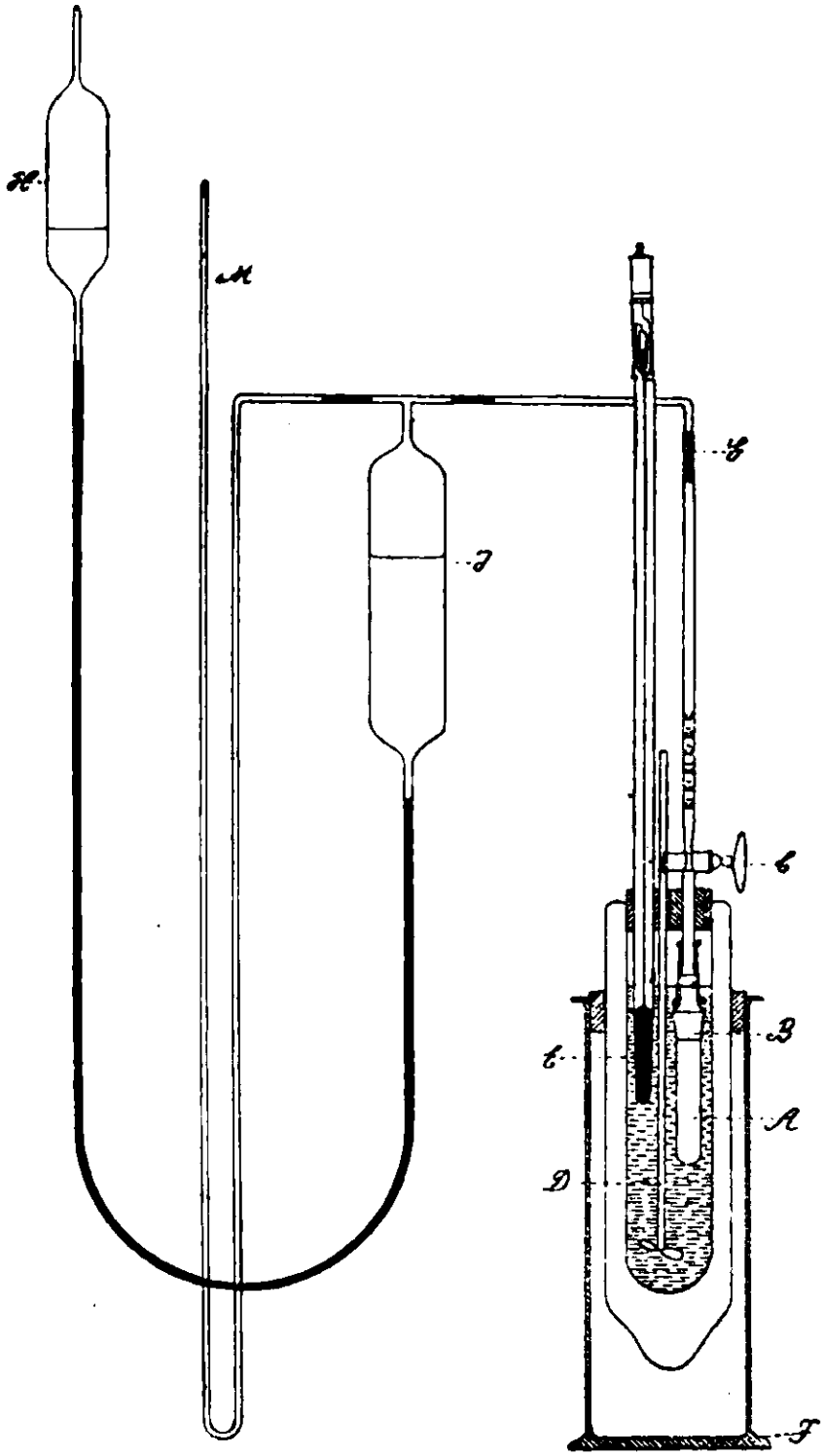


Fig. 10.

dans le tube capillaire ne tombe ni ne monte. Pour observer les modifications qui se produisent dans la hauteur du liquide dans le tube capillaire, on se sert d'un microscope spécial. Comme on

devait s'y attendre, il a été constaté que la vitesse avec laquelle le liquide monte ou baisse dans le tube capillaire est proportionnelle, respectivement à la sous-pression ou à la sur-pression actuelles.

La figure 11 représente graphiquement les résultats qu'ont

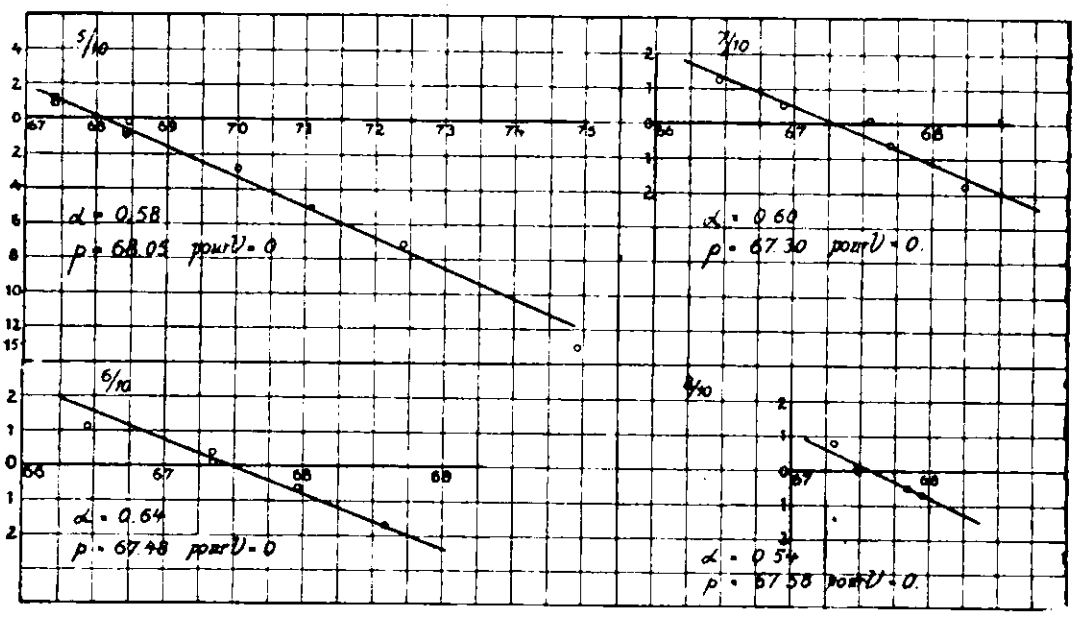


Fig 11

donnés les mesures faites dans un des essais à chacun des quatre jours consécutifs. Comme abscisses nous avons pris la contre-pression employée exprimée en centimètres d'eau, comme ordonnées les modifications survenues pendant dix minutes dans la hauteur du liquide dans le tube capillaire. Cette modification est exprimée par des traits sur l'échelle du microscope et est comptée pour positive lorsque, les contre-pressions étant trop faibles, il s'agit d'un accroissement, et pour négatives quand, les contre-pressions étant trop fortes, c'est un abaissement qui s'est produit.

Si l'on relie les points trouvés par une ligne droite, celle-ci ira couper l'axe des abscisses au point correspondant à la modification O; l'abscisse indiquera donc la contre-pression qui correspond à la pression osmotique. Vous voyez par la table des courbes que cette pression varie un peu, très peu, de jour en jour; les mesures sont répétées pendant plusieurs jours de suite, et elles le sont toujours jusqu'au moment où celles faites pendant deux jours consécutifs auront donné une différence de $0^{cm},5$ de pression d'eau au plus.

Il va sans dire qu'il faut avoir soin de maintenir constante la

température dans l'appareil pendant la durée de l'essai, parce que sans cela l'osmomètre agirait comme thermomètre. C'est pourquoi, comme je l'ai déjà dit, le liquide extérieur est installé dans un vase Dewar, qui se trouve dans une étuve à eau bien exactement réglée; des variations éventuelles de quelques millièmes de degrés sont lues sur le thermomètre Beckmann, et une correction correspondante sera apportée au résultat de la mesure. On doit bien entendu faire entrer en ligne de compte la pression exercée par la colonne de liquide dans le tube capillaire, et il faut également tenir un compte exact de l'attraction capillaire dans le tube étroit.

Lorsqu'on aura effectué la mesure de la pression osmotique, on prend des échantillons tant du liquide intérieur que du liquide extérieur, pour les peser et les soumettre à l'analyse. A partir des résultats analytiques, on calcule la teneur en azote ammoniacal et en azote protéique dans 100 grammes de chacun des deux liquides; de plus, on mesure la concentration en ions hydrogène du liquide intérieur.

La première conclusion, et la plus importante, que nous croyons pouvoir tirer de nos recherches sur ce sujet, c'est celle-ci :

La pression osmotique d'une solution d'albumine d'œuf est une quantité bien définie, qui dépend non seulement de la concentration protéique, mais aussi de la concentration en sulfate d'ammonium et en ions hydrogène de la solution; toutefois, pour une solution de composition déterminée la pression osmotique — dans les limites des erreurs expérimentales — reste toujours la même.

Pour terminer, je vais vous montrer quelques exemples des résultats qu'ont donnés nos mesures. Je dois vous faire d'abord observer que nous indiquons la pressiou osmotique en centimètres de pression d'eau par équivalent-milligramme d'azote protéique par centimètre-cube de milieu dispersionnel.

Les courbes de la figure 12 représentent une série d'essais relatifs à l'influence exercée par la concentration du sulfate d'ammonium sur la grandeur de la pression osmotique. Nous avons porté en abscisse cette concentration même (en grammes de sulfate d'ammonium par 100 grammes d'eau), en ordonnée la pression osmotique. La courbe supérieure se rapporte à des mesures ou la concentration en ions hydrogène était de 13.10^{-6}, la courbe inférieure à des essais où la concentration ionique s'élevait à 25.10^{-6}.

Il ne s'agit pas ici simplement d'un effet salin du sulfate d'ammonium; car un autre sel, tel que par exemple le chlorure d'ammonium, ne produit pas, dans des conditions d'ailleurs égales, le même effet que le sulfate d'ammonium.

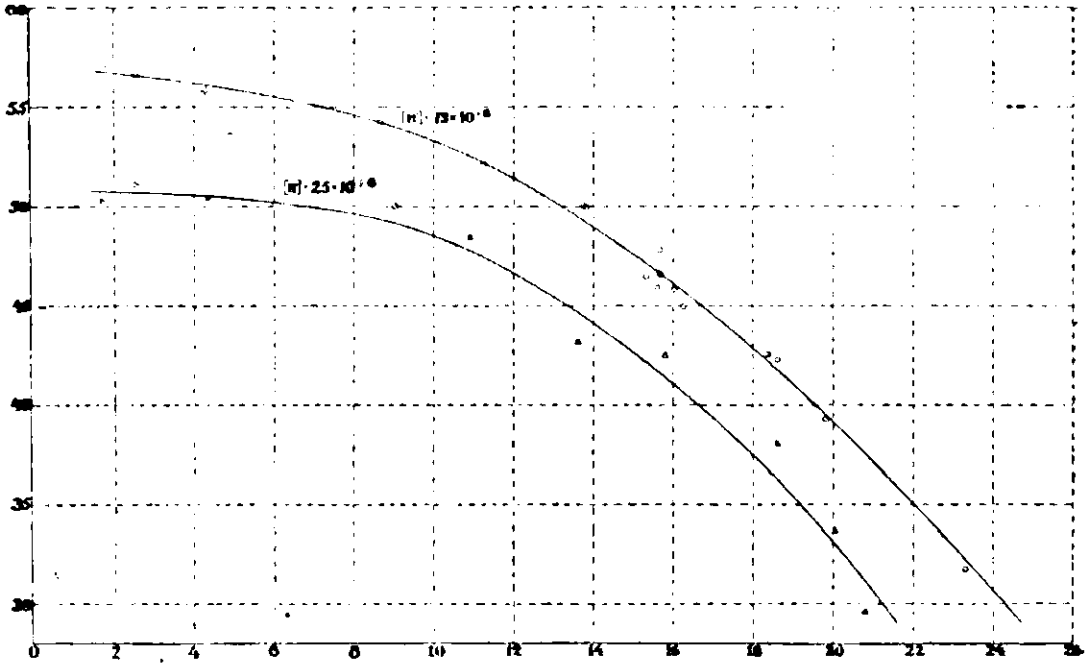


Fig. 12.

L'influence exercée par la concentration des ions hydrogène ressort des deux courbes de la figure 13, où cette concentration

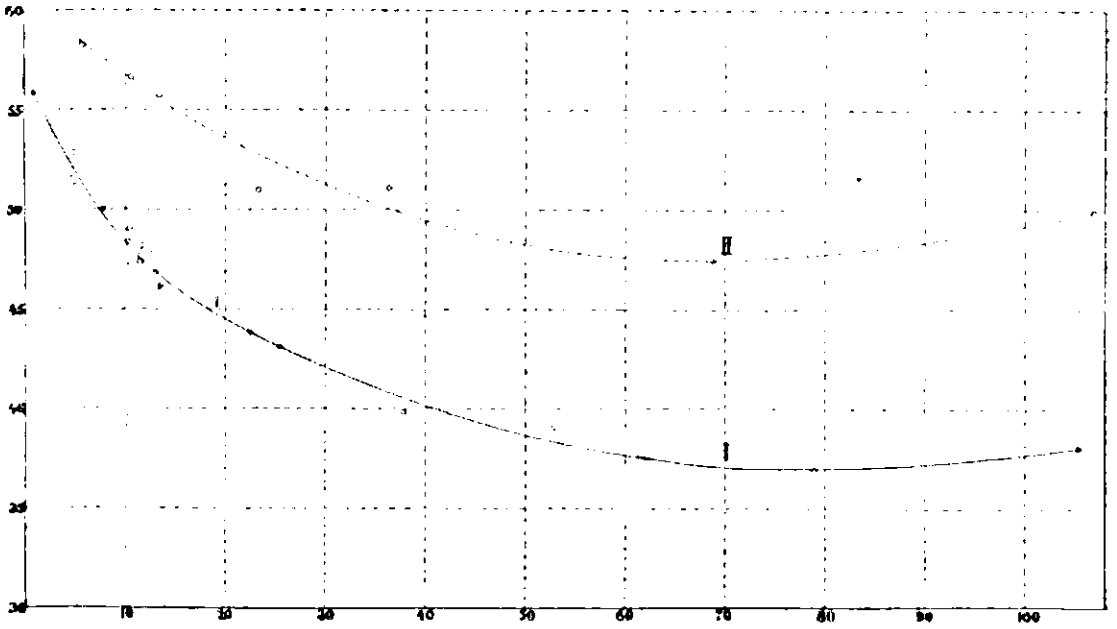


Fig. 13.

est portée en abscisse, la pression osmotique en ordonnée. La courbe supérieure représente des essais où la concentration du sulfate d'ammonium était de 4,3, la courbe inférieure des essais avec la concentration en sulfate d'ammonium de 15,6,

Sur le tableau IV j'ai réuni une série d'essais exécutés à diverses

TABLEAU IV.

Essai N°.	Expérimentateur.	Osmomètre.	Solution d'albumine.		Liquide intérieur.		Pression osmotique.	
			Espèce.	Age.	$[H^+] \cdot 10^9$.	g Am^2SO^4 dans 100 gr. d'eau.	Observée.	Corrigée.
57	Christiansen.	I — 3	N. D. A. 1	15 jours	12.16	14.587	49.09	47.31
58	»	II — 6	»	16 jours	13.15	13.904	49.30	47.01
59	»	»	»	20 jours	12.71	13.233	49.44	46.06
61	»	»	»	24 jours	13.58	15.970	45.56	46.36
62	»	I — 3	»	26 jours	12.22	19.794	39.63	46.48
87	Goldschmidt.	II — 6	»	175 jours	11.14	15.679	47.33	46.63
88	»	III — 3	»	175 jours	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

89	Goldschmidt.	II — 6	N. D. A. 1	182 jours	11.51	15.649	47.32	46.67
90	»	III — 3	»	182 jours	10.45	15.650	48.95	47.85
97	»	II — 6	D. A. 4	58 jours	10.33	18.338	43.79	46.94
103	»	»	»	80 jours	10.50	16.270	46.18	46.03
110	»	III — 3	»	129 jours	11.59	13.806	50.66	47.46
111	»	II — 6	»	174 jours	12.42	13.724	50.39	47.54
112	»	III — 3	»	»	11.64	18.603	42.91	47.21
137	»	II — 6	N. D. A. 7	18 jours	13.43	15.337	46.29	46.04
						Moyenne.....		46.77

époques avec des albumines d'œuf différentes, par deux expérimentateurs, afin d'établir quel est l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales qui peuvent entacher les mesures du genre de celles qui nous occupent ici. Dans tous ces essais, la solution avait sensiblement les mêmes concentrations en sulfate d'ammonium et en ions hydrogène et, à l'aide des courbes que je viens de vous montrer, nous avons corrigé le résultat des mesures de manière à ce que, pour tous ces essais, il corresponde à une concentration en sulfate d'ammonium de 15,6 et à une concentration en ions hydrogène de 13.10^{-6}.

Comme vous le verrez par ce tableau, les mesures ont été exécutées, quelques-unes par M. Christiansen et les autres par M. Goldschmidt, deux des aides-chimistes de notre laboratoire de Carlsberg. Vous voyez aussi que nous nous sommes servis d'osmomètres différents, et que nous avons opéré sur des solutions d'albumine d'œuf non dialysées (« N. D. A. »), aussi bien que sur des solutions d'albumine dialysée (« D. A. ») d'âges très divers (de quinze à cent quatre-ving-deux jours). Ainsi qu'il ressort de la dernière colonne du tableau, la pression osmotique mesurée et corrigée de façon à correspondre à des solutions analogues, est constante, bien entendu dans les limites des erreurs expérimentales. La valeur moyenne de tous ces essais est de 46,77 centimètres de pression d'eau, les écarts n'atteignant que dans des cas rares 1 centimètre.

Je me rends parfaitement compte que les essais que j'ai eu l'honneur de vous soumettre ce soir sont bien loin d'éclaircir tous les problèmes si délicats et si complexes que soulève l'étude des solutions d'albumine d'œufs; pourtant j'ose espérer que ces essais pourront fournir une petite contribution à la connaissance des phénomènes d'ordre chimique et physico-chimique qui caractérisent ces importantes solutions colloïdales.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 JUIN 1921

Présidence de M. G. André, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Nicolas Grillet, directeur général de la Société chimique des Usines du Rhône, 21, rue Jean-Goujon, à Paris;
M. Moinet, licencié ès sciences, 49, rue Bonaparte, à Paris;
M. Gerson, licencié ès sciences, 1, avenue Junot, à Paris;
M. Omont, licencié ès sciences, 17, rue Raynouard, à Paris;

Sont nommés membres non résidants :

M. Pierre Avril, route militaire, à Saint-Fons;
M. Dominique Bardin, 31, avenue de la République, à Vénissieux;
M. Marcel Bourrier, 157, rue Créqui, à Lyon;
M. Robert Couard, 28, rue Victor-Hugo, à Saint-Fons;
M. Jules Guigues, 15, rue Jarente, à Lyon;
M. Joanny Landrivon, 22, rue de l'Annonciade, à Lyon;
M. Georges Manavit, 83, rue de Marseille, à Lyon;
M. Julien Paris, 19, rue Neuve-Montplaisir, à Lyon;
M. Gaston Parraud, 22, cours Tolstoï, à Villeurbanne;
M. Joseph Penaud, 4, place Ollier, à Lyon;
M. Jean Poizat, 61, cours de la Liberté, à Lyon;
M. Jean Prunier, 45, rue de la République, à Lyon;
M. Max Yoyotte, place Duval, à Saint-Fons;
M. Édouard Bachmann, 75, rue de l'Abondance, à Lyon;
M. Edmond Bation, 14, rue Cuvier, à Lyon;
M. Alfred Belloné, 224, avenue de Saxe, à Lyon;

M. Auguste BIDAUD, 15, place Morand, à Lyon ;

M. Émile BLANC, 1, rue des Chartreux, à Lyon;

M. Jean-Louis COLLARDEAU, 11, rue Waldeck-Rousseau, à Lyon;

M. André GIMBERT, avenue Gambetta, à la Demi-Lune :

M. Willy GRABERT, 78, rue Vendôme, à Lyon ;

M. Gustave KRESTSCHMAR, 6, rue Barême, à Lyon ;

M. Joseph LAHOUSSE, Ternay par Saint-Symphorien-d'Ozon (Isère) ;

M. Louis MAUGE, 1, impasse d'Ypres, à Lyon;

M. Édouard MEUNIER, 14, Montée-des-Épies, à Lyon ;

M. François MOINE, 98, boulevard Croix-Rousse, à Lyon ;

M. Claude REYNAUD, 20, quai Saint-Antoine, à Lyon :

M. Aimé ROCHER, 42, rue Tramassac, à Lyon ;

M. Paul WALTER, 35, rue Pierre-Corneille, à Lyon ;

Mlle Anne DUTEL, 21, rue du Bas-Port, à Lyon ;

Mlle Élise FONCELAS, 230, avenue Jean-Jaurès, à Lyon ;

Mlle THIBAUDET, rue Victor-Hugo, à Lyon ;

M. le Dr Geronimo ANGLI, Casilla de Correo, n° 1885, à Buenos-Ayres ;

M. le Dr Adolfo ELIAS (fils), Santa-Fé 129-1, à Rosario, province de Santa-Fé (Argentine) ;

M. Léon BOISSELET, docteur de l'Université de Strasbourg, chef de travaux pratiques à la Faculté des Sciences;

M. Louis SPIESS, administrateur de la Société anonyme Spiess, Danilowiczowska, 16, Varsovie (Pologne) ;

M. V. VELICH, docteur ès sciences techniques, préparateur de la chaire de mycologie de l'École polytechnique de Prague, Královski Vinohrady, Sumavska, 33, à Prague (Tchécoslovaquie) ;

M. I. F. HRACH, docteur ès sciences techniques, directeur de la brasserie de Protivin (Tchécoslovaquie) ;

M. I. MARUSKA, ingénieur-chimiste, à Vysocany, 73 (Tchécoslovaquie) ;

M. I. SPINKA, ingénieur-chimiste, à la Fabrique d'engrais de Koliu n/L (Tchécoslovaquie) ;

M. VIKTORIA, ingénieur-chimiste à la Fabrique de produits chimique de Slany (Tchécoslovaquie) ;

M. J. MARES, ingénieur-chimiste, directeur de la distillerie de Kralypsy (Tchécoslovaquie) ;

M. S. STANEK, ingénieur-chimiste, Skuherskéto 980, à Prague VII ;

M. J. FURNOVSKY, ingénieur-chimiste à la Fabrique de produits chimiques de Slany (Tchécoslovaquie) ;

M. F. Zverina, inspecteur du contrôle technique de l'État tchécoslovaque, Resslova I, à Prague II;

M. A. Lehmann, ingénieur-chimiste, Senovázná, 6, à Prague II;

M. A. Snizek, directeur central de la Société anonyme « Medica », à Prague;

Akciova lucebni tovarna, Société anonyme pour la fabrication de produits chimiques, à Pecky na dráze (Tchécoslovaquie);

Association des étudiants en chimie de l'École polytechnique, Trojanova, 13, à Prague II.

Est proposé pour être membre résidant :

M. Jean Petit, 32, boulevard de la Bastille, à Paris, présenté par MM. E. Wild et Battegay.

M. Frédéric Billard, interne en pharmacie, hôpital Boucicaut, à Paris, présenté par Mlle J. Lévy et M. Tiffeneau.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Pierre Dorier, 115, rue de Bâle, à Mulhouse;

M. Léon Taubert, 24, rue d'Einsheim, à Mulhouse;

M. Jean Haffner, 14, rue de Galfinger, à Mulhouse;

M. Jean Claudin, 9, rue de la Liberté, à Mulhouse;

M. Georges Hugel, 9, rue du Runtz, à Mulhouse;

Présentés par MM. E. Wild et M. Battegay.

MM. le colonel Jonesco, Dr Gh. Dimitresco, Dr Einhorn;

Présentés par MM. Athanasesco et Gheorghiu.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La cyanamide calcique, son emploi dans l'industrie et dans l'agriculture, de Mlle C. Granier.

M. Pascal ayant demandé l'ouverture du pli cacheté (n° 252) déposé par lui le 11 janvier 1919, ce pli est ouvert en séance; il contient un mémoire intitulé : *Note sur l'attaque des métaux par les mélanges sulfonitriques.*

M. le président informe les membres de la Société qu'il a reçu un appel du Comité de patronage du Cinquantenaire scientifique de M. Henry Le Chatelier. Les amis, les collègues et les élèves du savant ont eu l'idée de commémorer son cinquantenaire scientifique en faisant frapper une médaille à son effigie.

Le montant des souscriptions devra être adressé à M. Léon Guillet, 8, avenue des Ternes, Paris (17e), avant le 15 juillet.

Notice sur William Odling, par M. A. Haller.

On nous annonce la mort à l'âge de 92 ans de W. Odling, ancien professeur à l'Université d'Oxford et vétéran de la chimie anglaise.

Fils d'un médecin de Guy's Hospital, W. Odling embrassa également la carrière médicale, mais il ne pratiqua jamais son art pour lui-même et se borna à venir en aide à son père.

Il montra par contre de bonne heure du goût pour la Chimie.

Un jour, un maître de conférences de chimie de la Royal Institution s'étant trouvé malade, quelqu'un suggéra aussitôt que l'on pourrait s'adresser à un jeune docteur de Guy's Hospital que la chimie intéressait vivement.

Il lit dans cette Institution une série de leçons sur la constitution des hydrocarbures.

Successivement démonstrateur de chimie à Guy's Hospital, et professeur à Bartholome's Hospital, où il remplaça son ami Frankland, puis de nouveau à la Royal Institution comme successeur de Faraday, mort en 1867, W. Odling se fixa, en 1872, définitivement à l'Université d'Oxford, où il occupa la chaire de Brodie jusqu'en 1912, époque à laquelle il prit sa retraite.

A part une note sur la constitution des hyposulfites, un mémoire sur les bases du platine avec l'ammoniaque, un procédé de préparation de l'aluminium-méthyle et de l'aluminium-éthyle qu'il a publié en collaboration avec G. B. Buckton, et enfin, avec Dupré, une communication sur la présence du cuivre dans les tissus animaux, W. Odling ne s'intéressa guère aux travaux proprement dits du laboratoire.

Il a par contre publié une série de mémoires et d'ouvrages où il exposa la substance même de ses leçons, à la rédaction desquelles il prit un soin particulier.

Le Dictionnaire de chimie de Watts contient aussi plusieurs articles dus à sa plume, notamment celui sur les poids atomiques, et un autre sur la classification des métalloïdes et des metaux.

Son goût le portait vers les généralisations et le côté philosophique de la science.

C'est ainsi qu'il prit fait et cause pour Laurent et Gerhardt contre Liebig et qu'avec ses compatriotes Williamson, Brodie, Frankland, Gladstone, il contribua grandement à faire adopter en Angleterre la notation de Gerhardt ainsi que son système de poids atomiques.

Il fit même une traduction de la méthode de chimie de Laurent et vint, plus tard, à Paris pour y travailler avec Gerhardt, dans son laboratoire privé de la rue Monsieur-le-Prince.

Nommé en 1856 secrétaire de la Société chimique de Londres, il occupa ces fonctions pendant 13 ans et selon sir W. Tilden, ce serait « à son activité et à sa claire vision des choses que, malgré « l'indifférence générale de l'opinion chimique de l'époque, les « réformes de Gerhardt et de Cannizaro, furent acceptées par ses « contemporains ».

Membre de la Société Royale dès 1859, il en devint le doyen. Il fut également président de la Société chimique de Londres en 1873 et resta membre du Conseil de cette compagnie pendant 66 ans. Aussi en 1891, à l'occasion du cinquantenaire de sa fondation, choisit-elle W. Odling, pour faire un exposé historique des changements survenus dans les théories chimiques depuis cinquante ans.

C'est là que nous le vîmes pour la première fois, et que nous l'entendîmes remplir avec une finesse, un sens critique et une hauteur de vue remarquables la tâche délicate qui lui fut confiée.

Il manqua rarement aux réunions annuelles de la Société, et on était chaque fois heureux de se retrouver en présence de ce beau vieillard qui, malgré son grand âge, savait vous réserver l'accueil le plus aimable et le plus courtois.

Jusqu'à la fin de sa vie, il resta fidèle à ses amitiés et à ses souvenirs, et quand, il y a quelques mois, il eut connaissance de nos intentions à l'égard de son ancien maître, « l'ami Odling », comme l'appelait Gerhardt, s'empressa de s'intéresser généreusement à l'œuvre que nous projetons pour honorer la mémoire de l'illustre chimiste de Strasbourg.

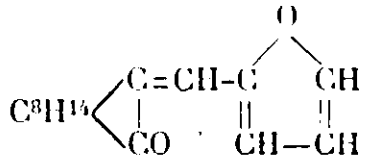
Sur le furfuralcamphre et ses dérivés.

M. A. Haller, au nom de Mlle Wolff, présente la communication suivante :

On sait que le camphre sodé se condense avec les aldéhydes aromatiques pour donner naissance à des composés non saturés qui se distinguent par un pouvoir rotatoire spécifique et une réfraction moléculaire plus ou moins exaltés suivant la nature de l'aldéhyde employée dans la condensation.

Nous avons essayé la même réaction avec le furfurol et avons observé que le furfural-camphre possède des propriétés analogues à celles signalées pour les benzalcamphres.

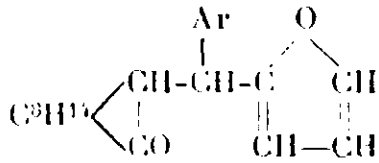
Ce composé :



se présente sous la forme de cristaux jaunes fondant à 64° et est soluble dans la plupart des dissolvants organiques.

Des essais furent en vain tentés pour le transformer en furfurylcamphre ; nous l'avons alors hydrogéné au moyen du nickel réduit en employant la méthode de Brochet. La réduction va toutefois au delà de la formation du furfurylcamphre ; il se fixe 6 atomes d'hydrogène au lieu de deux, de sorte que l'on obtient du *tétrahydrofurfuryl-camphre*, liquide bouillant à 166° sous 14 mm.

Comme le benzalcamphre, le furfuralcamphre se combine aussi aux organomagnésiens pour donner naissance à des furyl-arylcamphométhanes de la formule :



Le *phénylfurylcamphométhane* constitue des petits prismes fondant à 114°.

Le *benzylfurylcamphométhane* se présente sous la forme d'une huile épaisse et jaune.

Le *p-tolylfurylcamphométhane* est également liquide et distille à 234° sous 17 mm.

Il en est de même du *p-anisylfurylcamphométhane* dont le point d'ébullition est situé à 255° sous 17 mm.

Dans le tableau ci-dessous, nous donnons les réfractions moléculaires et les pouvoirs rotatoires spécifiques de ces différents composés.

Ces nombres sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par MM. Haller et P. Th. Muller pour les produits de condensation du camphre avec les aldéhydes et leurs produits de réduction.

Le furfuralcamphre possède, comme les alcoylidènecamphres, de fortes exaltations de la réfraction moléculaire, du pouvoir rotatoire spécifique et de la dispersion moléculaire, et ces exaltations disparaissent lorsque le produit est réduit, c'est-à-dire lorsque, outre la double liaison sur le camphre, les deux doubles liaisons du noyau furanique ont disparu. Les arylfurfurylcamphométhanes n'ont que de faibles exaltations de la réfraction et de la dispersion

Nom de la substance.	Formule.	RM_α.		RM_D.		RM_β.		$\beta - \alpha$.		$[\alpha]_D$.	T.
		Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.		
Furfuralcamphre.....	$C^{15}H^{18}O^2 \vert_{-3}$	69,62	64,74	70,23	65,12	72,28	66,00	2,66	1,26	339°	18°
Tétrahydrofurfuryleamphre.....	$C^{15}H^{20}O^2$	66,50	66,24	66,82	66,52	68,26	67,22	1,76	0,98	42	20
Phénylfuryleamphométhane.....	$C^{21}H^{20}O^2 \vert_{-5}$	89,46	89,15	90,16	89,69	91,50	90,97	2,04	1,82	66	20
Benzylfuryleamphométhane.....	$C^{22}H^{20}O^2 \vert_{-5}$	93,94	98,74	94,50	94,31	96,23	95,64	2,29	1,90	57	18
Tolylfuryleamphométhane.....	$C^{22}H^{26}O^2 \vert_{-5}$	94,82	93,74	95,51	94,31	97,20	95,64	2,38	1,90	59	24
Anisylfuryleamphométhane.....	$C^{22}H^{26}O^3 \vert_{-5}$	96,09	95,38	96,80	95,95	98,82	97,28	2,73	1,90	66	24

moléculaires. Leurs pouvoirs rotatoires sont plus élevés que ceux du camphre, mais sont très inférieurs à celui du furfuralcamphre.

Sur l'adsorption.

M. Marcel Guichard rappelle l'importance que l'on doit parfois attribuer aux phénomènes d'adsorption, dans la catalyse hétérogène.

Il a réalisé un dispositif permettant de mesurer l'adsorption des vapeurs, sous des pressions et à des températures variées, en l'absence de tout gaz parasite. Les premiers essais effectués sur la silice précipitée, substance anhydre, et ne présentant pas de changements allotropiques aux températures utilisées, montrent que l'adsorption de la vapeur d'eau dépend d'une part de la pression et de la température actuelle, d'autre part de la température de cuisson à laquelle on soumet la silice, c'est-à-dire qu'au phénomène réversible se superpose un phénomène irréversible. Les résultats se représentent par une famille de courbes dont chacune correspond à une valeur différente de la surface.

Ces résultats doivent être rapprochés de ce fait que la silice employée en catalyse donne des résultats variables selon la température de sa préparation.

Influence du molybdate d'ammoniaque sur le pouvoir rotatoire des sucres.

M. G. Tanret montre que, de même que les acides-alcools à carbone asymétrique (Gernez), les sucres réducteurs, — pentoses et hexoses — subissent d'importantes modifications de pouvoir rotatoire lorsqu'à leur solution on ajoute des quantités croissantes de molybdate acide d'ammoniaque. Ce fait, joint aux variations du titre acidimétrique de ce sel auquel on ajoute l'un de ces sucres (ceux-ci saturant une partie de $4MoO^3$ libres de l'heptamolybdate) peut être regardé comme l'indice de la formation de complexes organo-molybdiques.

Un de ces composés a pu être isolé, cristallisé, dans le cas d'un alcool polyatomique de la série des sucres : la mannite. C'est un complexe formé de 7 molécules de mannito-molybdate d'ammonium, dont les restes de mannite seraient à nouveau éthérifiés par $6MoO^3$ avec perte de $6H^2O$. L'étude chimique de ce corps rend compte de toutes les particularités de la courbe qui représente les

variations de pouvoir rotatoire d'un mélange de molybdate et de mannite.

Sur le titane pur.

M. Maurice Billy communique une préparation du titane pur. Les perfectionnements apportés depuis Berzelius à la préparation du titane par l'action des métaux alcalins sur le $TiCl^4$ n'ont pas donné un métal exempt de Fe, Si, Al; l'attaque des appareils introduisant toujours des impuretés. Pour obtenir le titane pur, on fera passer des vapeurs de $TiCl^4$ sur de l'hydrure de sodium recouvrant du sodium chauffé vers 400°. Le sodium sera placé dans une nacelle de NaCl, l'opération se fera dans un tube de verre. Le métal formé, séparé par lavages, est exempt de Fe, Al, Si, il est parfaitement pur après chauffage à 800° dans le vide.

Une préparation identique avec excès d'hydrogène donne l'hydrure solide Ti^4H^5, exempt de titane libre après avoir été chauffé vers 850° dans la vapeur de $TiCl^4$. L'hydrure solide se décompose par la chaleur dans le vide en Ti, H et hydrogène titané gazeux.

Des expériences en cours montrent que les chlorures minéraux volatils donnent des réactions identiques avec NaH.

SÉANCE DU VENDREDI 8 JUILLET 1921.

Présidence de M. G. André, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Jean Petit, 32, boulevard de la Bastille, à Paris.

M. Frédéric Billard, interne en pharmacie, hôpital Boucicaut, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. Pierre Dorier, 115, rue de Bâle, à Mulhouse ;
M. Léon Taubert, 24, rue d'Einsheim, à Mulhouse;
M. Jean Haffner, 14, rue de Galfingér, à Mulhouse ;
M. Jean Claudin, 9, rue de la Liberté, à Mulhouse ;
M. Georges Hugel, 9, rue du Runtz, à Mulhouse ;
MM. le colonel Jonesco, Dr Gh. Dimitresco, Dr Einhorn.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Contributioni la studiul compozitiei chimice a cimentului, de D. Ionescu Bujor.

Un pli cacheté n° 296 a été déposé par M. Mailhe, à la date du 28 juin 1921.

M. le Président salue M. le professeur Pondal, président de la Société chimique Argentine et M. le professeur J. R. Moureio, membre de l'Académie des Sciences de Madrid, présents à la séance.

M. Moureu entretient la Société de la deuxième Conférence de l'Union internationale de la Chimie, tenue à Bruxelles, du 25 au 30 juin 1921. Il indique les très importants résultats obtenus au cours de cette Conférence, en particulier en ce qui concerne la création d'une Commission des éléments chimiques, d'une Commission des nomenclatures, d'un Bureau des étalons chimiques, etc. Il termine en annonçant que la prochaine Conférence de l'Union internationale de la Chimie aura lieu en France.

M. le Président rend compte des cérémonies organisées à Strasbourg en l'honneur de Gerhardt et de Wurtz, cérémonies dans lesquelles il a représenté la Société chimique de France.

Les deux cérémonies ont eu lieu dans la même journée du 5 juillet, la matinée étant consacrée à Gerhardt et l'après-midi à Wurtz.

Cérémonie en l'honneur de Gerhardt. — Le matin à 9 heures, une délégation, réunie devant la maison natale, s'est rendue sur la tombe de Gerhardt, au cimetière Sainte-Hélène. M. Tiffeneau a prononcé quelques paroles pour rappeler les dures tribulations auxquelles furent exposées l'œuvre et la patrie de Gerhardt après sa mort, et il a apporté aux cendres de notre grand chimiste l'annonce, si longtemps différée, de l'avènement et du triomphe de la théorie atomique.

A 10 h. 30, au palais de l'Université, sous la présidence du Commissaire général et du Recteur, ont eu lieu l'inauguration du médaillon Gerhardt et l'installation de la Fondation Gerhardt, fondation qui consiste jusqu'à présent en une dotation de 6000 francs de rentes destinées à des bourses de recherches de chimie pour des travailleurs de l'Institut chimique de Strasbourg.

M. Haller, président du comité, après avoir exposé l'objet et le but de la Fondation a tenu à marquer les principales étapes de la vie et de l'œuvre de Gerhardt et à préciser l'influence décisive de cette œuvre sur l'essor de la chimie. M. Godchot a rappelé plus spécialement l'importante réforme des poids atomiques réalisée par Gerhardt pendant son séjour à Montpellier. M. Tiffeneau, après avoir fait l'historique de la Fondation Gerhardt, a remercié les principaux souscripteurs et loué hautement M. Gerhardt fils, présent à la cérémonie, pour le zèle qu'il a apporté à l'étude de la vie et de l'œuvre de son père. Pour terminer, M. Muller, au nom de l'Institut chimique de Strasbourg, a remercié les organisateurs de la souscription pour la Fondation Gerhardt.

Au banquet qui a suivi et qui réunissait près de 60 convives appartenant pour la plupart à la grande famille chimique alsacienne, le professeur Bilmann, de Copenhague, et le professeur Madinaveitia, de Madrid ont levé leur verre en l'honneur des chimistes alsaciens et de la Chimie française.

Cérémonie d'inauguration de la statue de Wurtz. — Ce même jour, à 4 heures, a eu lieu, sur la place Saint-Pierre-le-jeune, l'inauguration de la statue de Wurtz. Plusieurs discours ont été prononcés.

M. Haller, au nom de l'Académie des Sciences a exposé la carrière de l'illustre savant et montré le rôle qu'il a joué dans le développement de la théorie atomique. M. Hanriot, au nom de l'Académie de médecine, a parlé des progrès qu'il a réalisés dans le domaine de la chimie biologique. M. Desgrez, au nom de la Faculté de Médecine, s'est étendu sur l'influence qu'il a eue comme professeur sur l'éducation chimique de plusieurs générations de médecins.

M. André, au nom de la Société chimique de France, a prononcé les paroles suivantes :

Monsieur le Commissaire général,

Mesdames,

Messieurs,

La Société chimique de France m'a fait un grand honneur en me confiant la tâche délicate de retracer devant vous le rôle capital qu'Adolphe Wurtz a joué dans sa fondation. Il en a été non seulement le premier Secrétaire, mais il en a été surtout l'âme pendant plus de vingt-cinq ans.

Si ma tâche est lourde, je suis néanmoins heureux, au nom de tous nos collègues, dans cette ville de Strasbourg, berceau de sa naissance et témoin de l'apparition de ses premiers travaux, de payer une dette de reconnaissance envers l'illustre promoteur d'une Société à laquelle nous sommes tous profondément attachés.

Fonder une Société, ce n'est pas seulement réunir, à dates plus ou moins fixes, un certain nombre d'adeptes, parlant le même langage ou ayant quelques intérêts communs, c'est grouper ensemble des intelligences qui ont le même idéal, le même culte du beau, et dont il est nécessaire, sans relâche, de stimuler l'ardeur. Une Société qui n'avance pas résolument dans la voie du progrès est vouée d'avance à la stérilité. Pour réaliser une pareille conception, il faut un apôtre qui, par la parole, et plus encore par l'exemple, fasse passer une partie de son cœur dans celui de ses auditeurs. Si la vigueur physique est nécessaire, la force morale l'est davantage. Wurtz était à tous les égards, le chef qui s'imposait : chez lui les qualités du professeur ne le cédaient en rien à la sagacité du chercheur.

Parmi les sociétés scientifiques éphémères, antérieures à la nôtre, qui ont laissé un nom et dont les travaux ont contribué à jeter un vif éclat sur la science française, il serait injuste de ne pas mentionner la Société d'Arcueil. D'après son règlement, cette Société se réunissait tous les 15 jours. Elle publia, entre les années 1807 et 1817, trois volumes de mémoires originaux de ses membres. Ceux-ci, peu nombreux, avaient déjà une réputation mondiale : il suffit d'évoquer les grandes figures de Laplace, Berthollet, Biot, Gay-Lussac, Thénard, de Candolle. Mais la Société d'Arcueil se mouvait dans un cadre trop restreint. Elle ne dura pas.

Rappelés dans le bel exposé qu'en a fait Armand Gautier, lors du Cinquantenaire, les débuts de notre Société chimique furent très modestes. Ils datent du jour où trois jeunes préparateurs, éprouvant le désir, en dehors des heures du laboratoire, de s'entretenir de leurs travaux et d'en discuter la portée, se réunissaient chaque semaine, dans une salle de café de la Cour du Commerce. C'était en 1857. Toutefois, cette association naissante, qui comptait déjà 24 membres à la fin de l'année, serait demeurée sans influence sur le progrès de la science, s'il ne lui avait pas été possible, dès son origine, de recevoir les conseils et de profiter de l'expérience de quelques savants d'une indiscutable autorité. Ce fut là l'idée directrice qui guida ses initiateurs lorsqu'ils demandèrent à un homme tel que Wurtz, de seconder leur bonne volonté.

La Société était dès lors assise sur des bases solides. Comme elle répondait à un besoin évident, le nombre de ses membres s'accrût avec rapidité. Mais il fallait assurer son bon fonctionnement. La documentation manquait. Il est juste à cette place de rappeler les tentatives très louables qui avaient été faites bien des fois, vers le milieu du siècle précédent, pour créer une documentation.

L'année 1837 voyait naître un *Répertoire de chimie, de physique, et d'application aux arts*, rédigé par Ch. Martin sous la direction de Gaultier de Claubry, dans lequel on trouvait une analyse des travaux de chimie, publié en France et à l'Etranger. Ce répertoire prenait bientôt le titre de *Répertoire de Chimie scientifique et industrielle*, puis celui de *Répertoire de Chimie mémorial des travaux étrangers*, avec la collaboration de Ch. Gerhardt. Cette très utile publication ne dura que deux ans.

La même année (1837) paraissait l'*Annuaire des sciences chimiques*, rédigé par Berzelius et traduit par Demarçay. Cet annuaire n'eut d'abord pas de suite; quatre ans après, il prenait le titre de *Rapport annuel sur le progrès des sciences physiques et chimiques*, par Berzelius, traduit sous les yeux de l'auteur par Plantamour. Mais en 1848, ce recueil, qui comptait alors 9 volumes, s'évanouissait. Il avait cependant réalisé un bel effort; presque tous les travaux concernant la chimie minérale, la chimie végétale, la chimie animale y étaient passés en revue.

Il convient également de faire mention de l'*Annuaire de chimie comprenant les applications de cette science à la médecine et à la pharmacie*, publié par Millon et Reiset avec la collaboration ultérieure de Nicklès. Les rédacteurs de cette publication se défendent d'avoir voulu se substituer à Berzelius; ils conçoivent un abrégé annuel, mais complet, des travaux parus dans le cours de l'année. Ce recueil comprenant sept volumes, disparaissait à son tour en 1851.

Signalons encore les *Comptes rendus mensuels des travaux chimiques de l'étranger*, dus à la collaboration de Auguste Laurent et de Charles Gerhardt (1845-1851), et la *Revue scientifique et industrielle* du Dr Quesneville (1840-1852), dans laquelle un grand nombre de pages étaient consacrées à la chimie.

Pour alimenter notre jeune Société, il était donc indispensable d'organiser une revue durable, présentant en quelque sorte un tableau journalier des progrès de la science chimique.

Ce fut l'œuvre de Wurtz qui, de ses deniers, fonda le *Répertoire de chimie pure*. En raison de sa grande érudition et de

l'autorité qui s'attachait déjà à son nom, Wurtz était l'homme désigné pour mener à bien une pareille entreprise. Il collaborait d'ailleurs depuis l'année 1853, aux Annales de chimie et de physique, pour la partie consacrée aux travaux chimiques de l'étranger.

Wurtz nous a indiqué lui-même le but poursuivi dans la préface qu'il écrivait en tête du premier volume du nouveau *Répertoire de chimie pure*. « Ce journal, dit-il, est destiné à mettre le public de notre pays au courant des progrès de la Chimie pure et appliquée en France et à l'étranger. Un recueil de ce genre n'existe pas dans notre littérature scientifique et parait répondre à un besoin réel. Il n'admettra aucun travail original, mais il offrira au lecteur un tableau succinct et aussi complet que possible des découvertes dont la science s'enrichit chaque jour et qui auront été publiées ailleurs. La critique n'en sera pas exclue. Avons-nous besoin d'ajouter qu'elle sera toujours mesurée et bienveillante. »

Secondé dans cette tâche par Friedel, Aimé Girard et Riche, il se félicite d'avoir pu combiner cette publication avec celle que M. Barreswill se proposait d'entreprendre de son côté (1er octobre 1858).

Cinq ans après, Wurtz annonce que, à partir du 1er janvier 1863, d'accord avec les rédacteurs et l'éditeur du Répertoire de Chimie pure et appliquée, le Conseil de la Société chimique a décidé que le Bulletin de la Société et le Répertoire de chimie pure formeraient dorénavant, sous le titre de *Bulletin de la Société chimique de Paris*, une seule publication confiée aux soins d'un comité de rédaction, dont les secrétaires de la Société feront partie.

Depuis cette époque déjà lointaine, notre Société a toujours fait les plus grands efforts pour tenir les lecteurs de son Bulletin au courant de toutes les choses qui touchent à la chimie pure et appliquée.

Mais une société scientifique ne vit et ne prospère que lorsqu'elle peut compter sur la présence constante de maitres capables d'inspirer et de diriger les travaux de ses membres et d'en redresser les erreurs, en discutant, au cours de ses séances, les opinions qui sont émises.

Porté trois fois à la présidence de la Société (1864, 1874, 1878), Wurtz y joua jusqu'à sa mort, un rôle éminemment éducateur. Il suffit pour s'en convaincre, de feuilleter les pages du Bulletin, depuis son origine, pour comprendre l'essor que le grand chimiste sut imprimer à notre science. On y trouve, dans le domaine

général, un exposé de ses recherches sur l'atomicité des éléments et sur la densité de vapeur du perchlorure de phosphore. Dans le domaine de la chimie organique, il faudrait tout citer : urées composées; nouvelle classe d'ammoniaques composées; synthèse d'acides aromatiques; transformation des carbures aromatiques en phénols; aldol, produit de condensation de l'aldéhyde ; constitution de l'aldol; polymérisation de l'aldol; action de la chaleur sur l'aldol, etc.

La Société chimique avait eu dès ses débuts une très heureuse inspiration, qui devait rendre à la science des services inoubliables. Chaque année, un certain nombre de leçons étaient faites par les savants les plus qualifiés. Ce n'était pas de simples communications dont l'exposé durait quelques minutes, ainsi qu'il arrive dans une séance ordinaire. Il s'agissait ici de l'histoire complète d'une découverte importante. En rappelant les noms de Pasteur, de Sainte Claire Deville, de Berthelot, de Debray, de Verdet, de Jamin, on se rend compte, sans qu'il soit besoin d'insister, de l'intérêt que présentait une pareille initiative et de l'influence énorme qu'elle eut dans l'avenir sur le développement de la pensée scientifique. Wurtz lui-même expose successivement le 2 mars 1860, l'histoire générale des glycols; les 6 et 20 mars 1863, il prit la parole sur quelques points de philosophie chimique.

Cependant, par suite des circonstances de la guerre de 1870, ces leçons furent interrompues pendant près de 14 ans.

Charles Lauth, élu président en 1883, eut l'excellente idée de renouer les anciennes traditions. Les leçons prirent le titre de *Conférences* et la première de ces conférences fut précisément faite par Wurtz, qui y présenta l'histoire de l'aldol, à l'étude duquel il s'était consacré pendant de longues années, et dont la découverte fut remarquablement féconde par ses conséquences. Ceux qui ont eu la chance d'assister à cette belle conférence se souviennent du succès qu'elle obtint. Le Maître parla avec cette éloquence entraînante, dont il avait seul le secret et avec un souci de la vérité poussé jusqu'aux plus extrêmes limites. En voici une preuve. On sait que l'aldol est un liquide qui se polymérise assez facilement. Comme il désirait en montrer à son public un échantillon aussi pur que possible, Wurtz se fit apporter, au milieu de la conférence, un ballon plein du précieux produit, qui avait été rectifié dans son laboratoire quelques minutes auparavant.

Le résultat du travail qu'il venait d'exposer lui avait coûté une somme énorme de labeur. La dernière phrase de sa conférence est à retenir : « Me trompai-je en pensant que cette étude a apporté à

la science un certain nombre de faits inattendus, et qu'en y travaillant pendant plus de dix ans, j'aurai au moins donné à ceux qui m'entourent et qui me suivent un exemple de constance et de fidélité à la Science. »

Cette conférence n'était que le début d'une série nouvelle, d'autres suivirent bientôt. La salle fut comble lorsque Pasteur et Friedel, pour ne citer que les noms d'illustres disparus, prirent à leur tour la parole.

Peut-on sans émotion rappeler que Pasteur professa pendant cinq ans à Strasbourg et que Friedel était lui-même un enfant de cette ville ?

A partir de ce moment, la Société chimique a tenu à honneur de suivre avec régularité cette tradition. Elle a même élargi le cercle des idées en faisant appel tous les ans, non seulement à ceux de nos compatriotes qui se sont distingués dans quelque partie de la chimie, mais aussi à des savants étrangers. L'affluence du public témoigne que ces jours sont des jours de fête pour notre Société ; les applaudissements unanimes de l'assemblée s'adressent aussi bien à la personnalité du conférencier qu'à la science chimique elle-même.

Tel a été le rôle de Wurtz à l'aurore de notre société, telle a été la part qu'il a prise dans son développement. Il a vivifié notre science ; il en a inspiré les ouvriers par la direction qu'il leur a donnée, par les encouragements qu'il leur a prodigués, par l'exemple enfin de sa vie qu'il leur a permis de méditer.

Je m'excuse de vous avoir présenté dans les limites restreintes que je m'étais assignées, un tableau bien imparfait de l'œuvre du Maître. Nous devons une gratitude profonde à ces hommes énergiques qui, au travers de mille difficultés, ont édifié une Société scientifique agissante, en communiquant à ceux qui la fréquentent l'amour de la vérité, la méthode dans le travail, la courtoisie dans la discussion.

Aussi suis-je heureux — et je traduis certainement ici la pensée de tous nos collègues qui ont vécu pendant de longues années la vie de la Société — de proclamer bien haut que, malgré quelques rivalités inévitables de personnes, les enseignements que chacun de nous a tirés en assistant à nos séances ont largement profité aux progrès de la Science française.

Honneur à ceux qui ont deviné la valeur de cet enseignement et qui l'ont rendu si fécond ; honneur à ces premiers pionniers qui ont défriché le champ sur lequel nous travaillons aujourd'hui ;

honneur à celui, grand entre tous, qui nous a montré la voie que nous devons suivre ; honneur à Wurtz.

Le soir, dans un banquet empreint de la plus parfaite cordialité, suivi d'une partie musicale très intéressante, le colonel Wurtz a réuni autour de la table MM. le Commissaire général, le Recteur de l'Université, les professeurs des diverses Facultés, les délégués français et étrangers.

Nous devons nous réjouir de cette belle manifestation scientifique qui consacre la gloire de deux illustres enfants de la France, dont la science chimique a le droit de s'enorgueillir.

Dosage de l'azote total dans la cyanamide et les composés azotocarbonés.

Sur les conseils de M. Matignon, M. Cathala a essayé d'appliques à la cyanamide calcique l'attaque par la soude caustique, à la température du rouge sombre. La réaction est très aisée et dégage intégralement tout l'azote sous forme d'ammoniaque que l'on recueille dans de l'acide titré. Le dispositif opératoire se compose d'un tube en fer de 250 m/m de long, 20 m/m diam. intérieur fermé à une extrémité. Le tube, après introduction de la cyanamide ($0^{gr},3$) et de la soude en plaques (15 gr.), est bouché avec un bouchon en caoutchouc à deux trous. Un courant d'hydrogène lavé, entraîne l'ammoniaque dégagée par un tube à dégagement, long d'environ 30 mm. Ce tube est suivi comme d'habitude d'une ampoule effilée dont la pointe baigne dans l'acide titrée. L'opération est réalisée en une heure.

Cette méthode de dosage s'applique également aux cyanures, ferro et ferricyanures, sulfocyanures, cyanates, etc. Elle peut s'appliquer également aux composés organiques, tels que l'urée et l'acide urique.

Sur les sels pertitaniques.

On ne connaît que des sels de peroxyde de titane amorphe; M. Maurice Billy a préparé un sulfate de peroxyde de titane et de potassium cristallisé en soumettant à la cristallisation fractionnée, au-dessous de 15°, une solution sulfurique contenant du sulfate de titanyle (SO^4TiO) et un excès de SO^4K^2 en présence d'eau

oxygénée en excès. Après la cristallisation de l'excès de SO^4K^2, on obtient des cristaux orangés mélangés de cristaux incolores (SO^4K^2, $(SO^4)^2Ti$) ; le sel incolore est insoluble dans l'eau glacée, le sel de peroxyde est très soluble. L'analyse de ce dernier indique un oxyde de composition $Ti^2O^{5.75}$. Le degré d'oxydation du phosphate pertitanique amorphe déterminé en dosant l'excès d'eau oxygénée dans la liqueur où se produit le précipité, correspond à un oxyde de composition $TiO^{3.25}$. Ces expériences font conclure que les sels hydratés considérés jusqu'à présent comme des sels de l'oxyde TiO^3 sont des complexes d'eau oxygénée et de sels pertitaniques correspondant au peroxyde Ti^2O^5 : ainsi $Ti^2O^{5.75}$ correspondrait à $2Ti^2O^5, 1.5H^2O^2$, et $TiO^{3.25}$ correspondrait à $2Ti^2O^5, 3H^2O^2$.

Pour confirmer cette manière de voir, M. Maurice Billy a fait plusieurs expériences dont la plus concluante consiste à hydrolyser le sulfate de peroxyde de titane par un excès d'eau de 15 à 20° ; on obtient alors un hydrate jaune de composition Ti^2O^5. Aq.

Sur la réduction du naphtoate d'éthyle et un cas de réduction d'alcool en carbure par le sodium et l'alcool absolu.

M. H. de Pommereau signale la réduction de naphtoate d'éthyle par le sodium et l'alcool absolu, en dihydrométhylnaphtalène $C^{10}H^9CH^3$. Il a obtenu le même carbure en réduisant de même l'alcool α-naphtylique $C^{10}H^7.CH^2OH$. Il compte étudier la constitution de ce carbure et étendre ces résultats à la série β.

Sur un molybdo-quinate d'ammonium.

M. G. Tanret montre que la courbe représentant les variations de pouvoir rotatoire de l'acide quinique sous l'influence du molybdate d'ammoniaque passe par deux maxima entre lesquels s'intercale un minimum. Ce dernier point correspond à la formation d'un complexe qui a été obtenu cristallisé et dont il a été fait une étude chimique.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 25 MAI 1921.

Présidence de M. RIVALS.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La parole est donnée à M. TIAN pour une communication sur :

Le dosage alcalimétrique de l'acide oxalique en présence de méthylorange.

Dans un article paru pendant la guerre, G. Bruhns (1) après une discussion générale sur l'utilité et l'exactitude de l'acide oxalique comme point de départ pour l'analyse volumétrique, décrit une méthode qui permet le titrage de cet acide par les alcalis, en présence de méthylorange.

Cette méthode consiste à substituer à l'acide organique un acide très dissocié et en quantité exactement équivalente, qui donne avec l'orangé un virage net. Dans ce but, on précipite la solution oxalique par le sel d'un métal dont l'oxalate est insoluble et dont l'acide est fort : on ajoute par exemple à l'acide oxalique une solution de chlorure de calcium.

Je dois signaler que depuis longtemps j'ai indiqué le principe de cette méthode et son emploi dans le but envisagé par G. Bruhns (2). Le mode opératoire proposé par ce dernier ne diffère du mien que par un détail : l'auteur n'ajoute, à l'acide oxalique, le chlorure de calcium que lorsque la saturation est presque obtenue. Cette précaution ne parait point nécessaire car la précipitation de l'oxalate se complète au cours du dosage, à mesure que disparaît l'acide minéral dans lequel le précipité est légèrement soluble.

La parole est ensuite donnée à M. KAHL, chef de travaux à l'Institut technique, pour une conférence sur :

L'industrie et les applications des produits radioactifs.

Un certain nombre d'usines, installées aux États-Unis, en France et au Portugal préparent industriellement le radium et le méso-

(1) *Chem. Zeit.*, 1917, t. 41, p. 189.
(2) *Revue gén. Chimie pure et appliquée*, 1908, t. 11, p. 398.

thorium. Les minerais les plus employés sont la carnotite du Colorado et la monazite du Brésil. Madagascar semble destinée à devenir une source très importante de minerais radioactifs. Il est à souhaiter que les recherches se développent dans cette colonie. Si les prévisions se réalisent dans un avenir prochain, l'industrie française du radium pourra lutter avec les États-Unis.

Les minerais de Madagascar sont plus riches que ceux du Colorado. L'auteur indique la grande variété d'espèces minérales qu'on y a rencontré ; il en signale une nouvelle, à laquelle il a donné le nom de *zélite*. C'est un zirconate d'urane à peu près pur et très riche en radium.

L'exposé porte ensuite sur les procédés d'investigations et de mesures, employés dans l'industrie des éléments radioactifs, ainsi que les méthodes de traitement des divers minerais.

La conférence se termine sur une description des applications de la radioactivité, en médecine, pharmacie, apiculture, horticulture, ainsi que dans le développement de l'emploi des produits radiolumiuescents pondant la guerre.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 64. — Influence de la constitution chimique sur les propriétés thermiques des mélanges binaires (4e note). Les constituants des huiles d'anthracène ; par M. Paul PASCAL.

(6.6.1921).

Dans un travail ancien, (1) interrompu par la guerre, nous avons eu l'occasion de montrer que la possibilité pour deux corps de syncristalliser était sous la dépendance fréquente de l'analogie de structure et de la symétrie simultanée de leurs molécules.

Ainsi, les composés du type R-α-α-R, où R représente un noyau aromatique, α un des groupes de poids presque constant : $-CH^2-$, -CH=, -C≡; -NH-, -N=, -O-, forment deux à deux des cristaux mixtes en toute proportion quand, les noyaux R étant les mêmes, chaque molécule du couple considéré a une structure parfaitement symétrique.

(1) *Bull. Soc. chim.*, (4), t. 13, p. 151, 207 et 877.

La dissymétrie de structure d'un des constituants, la non-identité des noyaux dans les deux corps (même séparément symétriques) entraînent aussitôt l'isodimorphisme. Cependant la dissymétrie lointaine, provenant simplement de chaînes hydrocarbonées latérales différentes fixées aux noyaux symétriques et identiques, laisse subsister la faculté de syncristallisation.

Avant d'étendre ces propriétés aux mélanges binaires des corps du même type R-α-β-γ-R ou R-α-β-γ-δ-R, nous avons crû intéressant d'étudier au même point de vue les constituants de l'anthracène brut du commerce, dont la molécule contient deux noyaux, benzéniques ou naphtaléniques, reliés presque toujours par un double pont à deux chaînons hydrocarbonés ou azotés, et bâti, soit sur le type de l'anthracène, soit sur le type du phénanthrène.

Nous avons ainsi déterminé les points de fusion des mélanges binaires formés des corps suivants :

Anthracène ..... $C^6H^4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C^6H^4$

Phénanthrène ..... C^6H^4——C^6H^4 / $CH=CH$

Acridine..... $C^6H^4\langle{}^{CH}_{N}\rangle C^6H^4$

Carbazol..... C^6H^4——C^6H^4 / NH

Rétène ..... CH^3_1-C^6H^4——C^6H^4-$C^3H^7_7$ / $CH=CH$

Chrysène ..... C^6H^4——$C^{10}H^6$ / $CH=CH$

Méthyl-4-acridine. $C^6H^4\langle{}^{CH}_{N}\rangle C^6H^3$-$CH^3_4$

dont les quatre premiers ont une molécule symétrique.

I. — *Mélanges binaires et ternaires d'anthracène, phénanthrène et carbazol.*

Ces corps à structure symétrique, pris deux à deux, ou fondus tous trois simultanément, donnent une série continue de cristaux

mixtes. Sauf dans les mélanges où dominent à la fois l'anthracène et le phénanthrène, les cristaux déposés au cours de la cristallisation ont une composition très peu différente de celle du liquide restant.

Les courbes de fusion des mélanges binaires présentent une forme fuselée sans maximum ni minimum du point de fusion (*Fig. 1*). La surface ternaire de fusion est formée d'une nappe

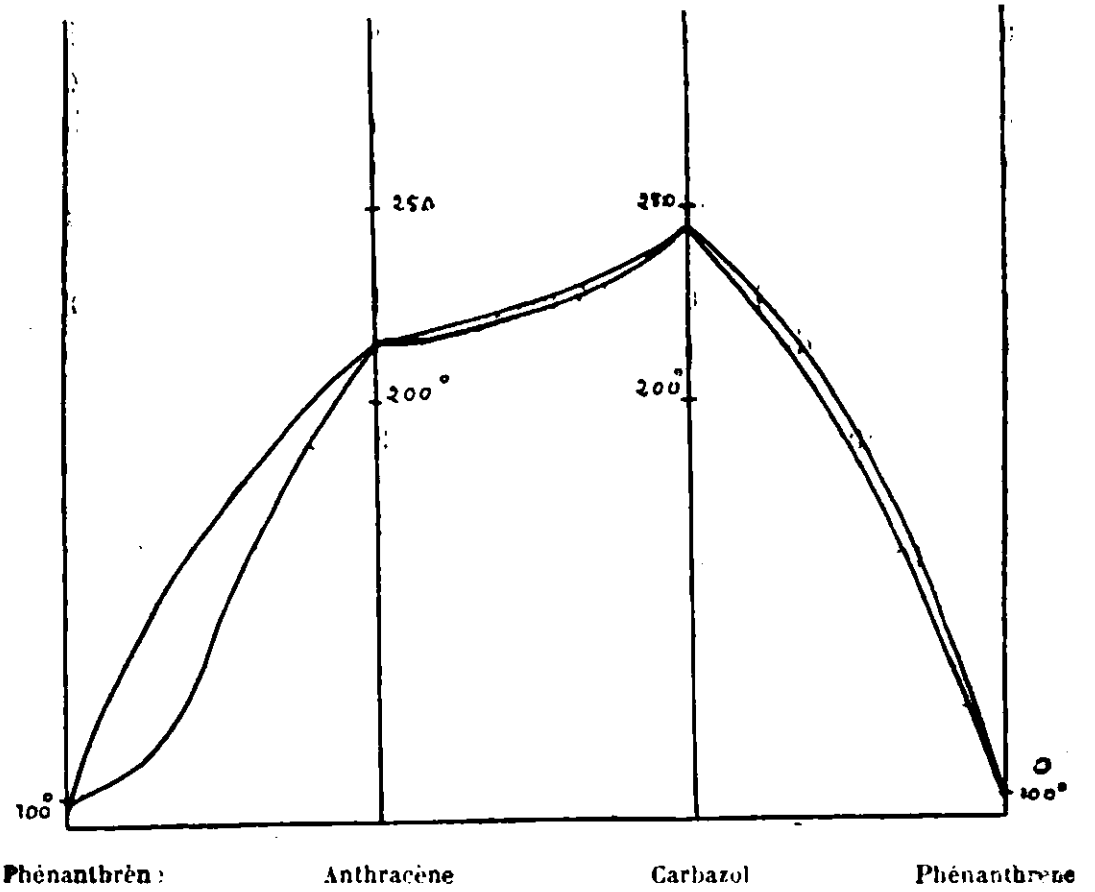


Fig. 1.

continue à double courbure, convexe vers le haut dans la zone voisine du point figuratif du phénanthrène, concave au voisinage de l'anthracène et du carbazol. La figure 2 en donne les lignes de niveau de 10° en 10°.

Les grains d'anthracène brut, extraits par expression des huiles anthracéniques refroidies fondent généralement un peu au-dessous de 200°; ils contiennent environ 40 0/0 d'anthracène, 20 à 25 0/0 de carbazol, 30 0/0 de phénanthrène et quelque peu de carbures supérieurs. Dans le diagramme ternaire précédent, le mélange correspondant est indiqué comme fondant à 192°-198°, valeur qui s'accorde parfaitement avec le chiffre expérimental.

La possibilité de donner par refroidissement des cristaux mixtes

se retrouve à un moindre degré dans l'étude de la cristallisation des solutions mixtes de ces trois corps. Elle explique en tout cas

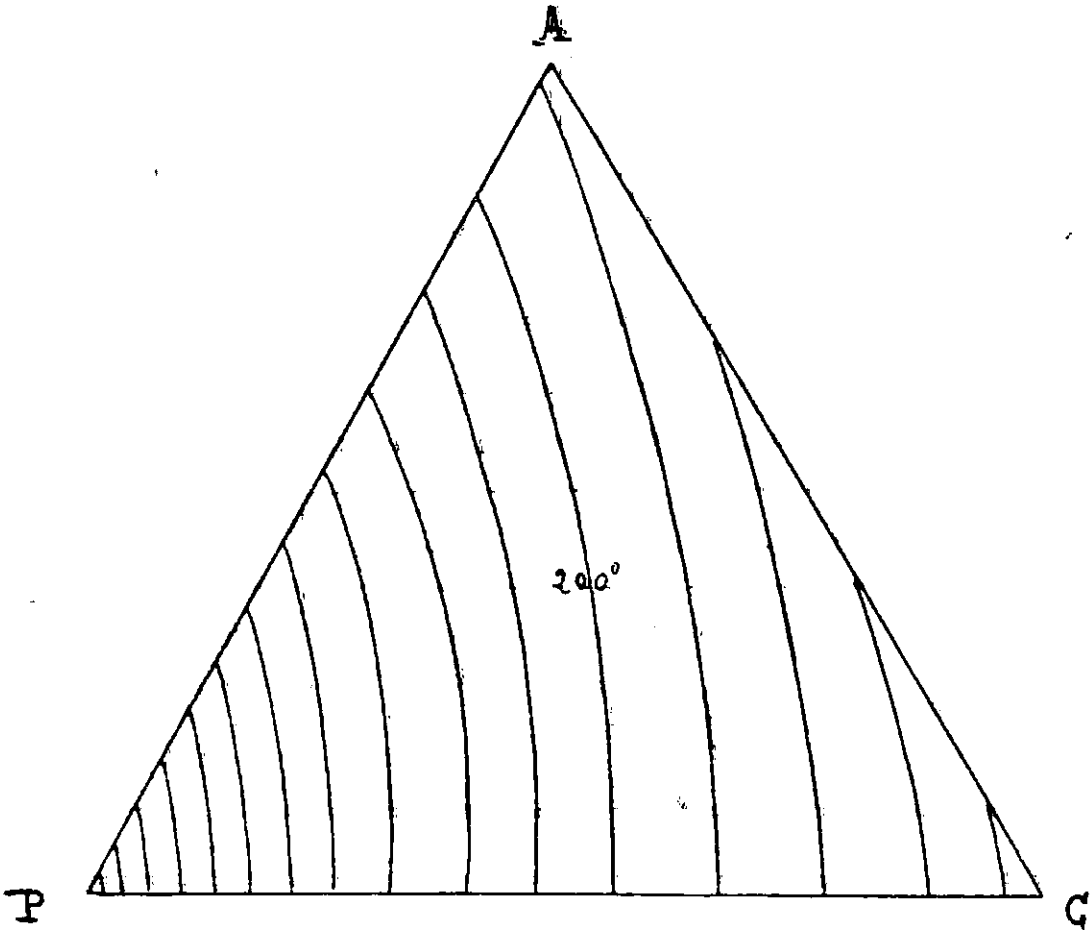


Fig. 2.

les difficultés rencontrées dans la purification de l'anthracène brut, et plus particulièrement dans la séparation du carbazol et de l'anthracène.

Les chiffres qui servent de base aux commentaires qui précèdent se trouvent rapportés dans les tableaux suivants :

Mélanges Phénanthrène-Anthracène.

Anthracène 0/0.	Fusion.	Anthracène 0/0.	Fusion.
0	98°8	54,90	186°2-165°
4,76	109,3-103	78,92	203,5-193
14,55	129,3-104	100,00	216-5
29,60	154,6-116,5		
40,12	167,8-130		

Mélanges Carbazol-Anthracène.

Anthracène 0/0.	Fusion.	Anthracène 0/0.	Fusion.
0	244°5	53,16	225°-223°
9,09	241-237,5	75,20	220-218,5
24,80	235-231,5	100,00	216,5
38,85	229,5-227		

Mélanges Phénanthrène-Carbazol.

Carbazol 0/0.	Fusion.	Carbazol 0/0.	Fusion.
0	98°8	51,28	203°5-197°
7,46	121,7-117,7	68,96	222,5-217
8,92	128,2-121,2	86,96	226,3-223,5
28,72	174,5-166	100,00	244,5

Ternaires Anthracène, Carbazol, Phénanthrène.

Anthracène.	Carbazol.	Phénanthrène.	Fusion.
59,15	23,08	17,77	211°5-206°
26,58	49,07	24,35	211-202
45,00	17,89	37,11	192-185
38,20	30,30	31,50	197,5-195
19,10	29,50	51,40	185-178

II. — *Mélanges binaires contenant de l'acridine.*

La symétrie moléculaire des trois composés précédents leur permettait de syncristalliser; la symétrie moléculaire de l'acridine la rend isomorphe de ces mêmes corps. Mais la courbe des points de fusion des binaires contenant de l'acridine présente toujours un point minimum, à peine déprimé quand le mélange contient de

l'anthracène ou du carbazol à haut point de fusion, très fortement déprimé quand le phénanthrène est associé à l'acridine.

Les figures 3, 4 et 5 représentent les diagrammes relatifs aux binaires acridine-carbazol, acridine-anthracène et acridine-phénan-

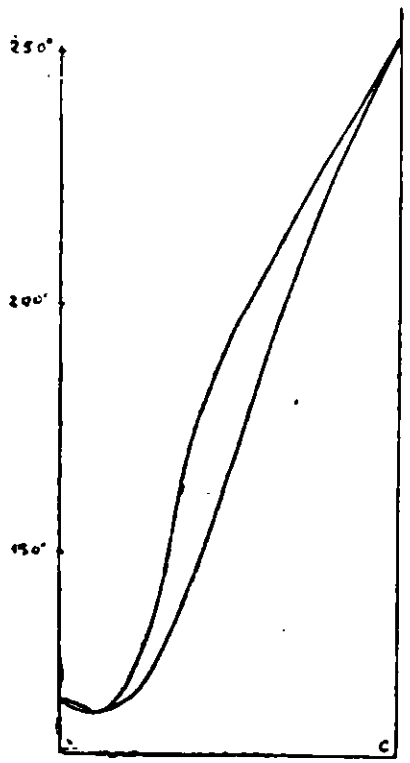


Fig. 3.

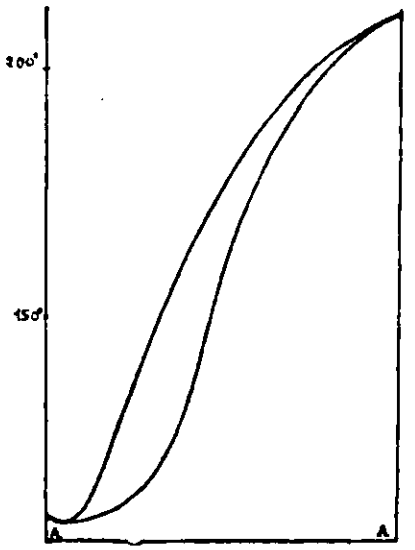


Fig. 4.

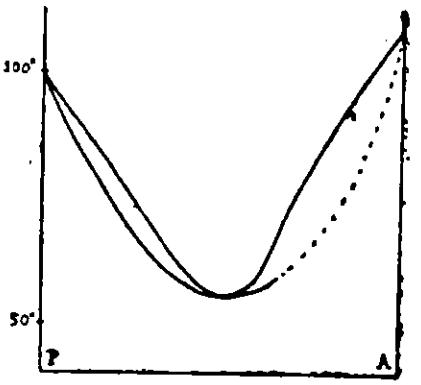


Fig. 5.

thrène. Les chiffres qui ont servi à les tracer sont donnés dans les tableaux ci-joints.

Binaires Acridine-Carbazol.

Carbazol 0/0.	Fusion.	Carbazol 0/0.	Fusion.
0	110°12	36,51	161°-134°
6,96	110-108	45,20	184-157 ?
13,28	110-108	63,15	211-194
24,64	127-?	72,60	222-213

Quelques surfusions gênent la détermination du solidus; le point minimum est fixé à 108° pour 11 0/0 environ de carbazol.

Binaires Acridine-Anthracène.

Anthracène 0/0.	Fusion.	Anthracène 0/0.	Fusion.
0	110°2	35,13	163°5-143°
7,7	109,5-109,5	53,75	184,5-165
11,11	118-108 +	67,56	197-185
17,25	133-109,5	100,00	216,5
25,00	148-121		

Le minimum correspond à 7,7 0/0 d'anthracène, et à la température de 109°,5.

Binaires Acridine-Phénanthrène.

Phénanthrène 0/0.	Fusion.	Phénanthrène 0/0.	Fusion.
0	110°2	58,25	70°0-66°
13,2	100-?	70,00	79,6-74,6
31,2	89-?	77,78	81,5-91,5
43,75	72-67	87,5	91,7-88,3
50,00	66,5-65,2	93,33	95,2-93,6
53,85	67,0-65,5	100,00	98,8

Dans les mélanges à plus de 65 0/0 d'acridine, la masse reste pâteuse, en surfusion, à la fin du refroidissement. Il est impossible de déterminer le solidus.

La température minima de fusion est de 66°,5; elle est atteinte par le mélange à 50 0/0 de phénanthrène.

III. — *Binaires et ternaires contenant une molécule dissymétrique.*

L'introduction dans un mélange binaire d'un constituant à molécule dissymétrique entraîne presque toujours l'isodimorphisme,

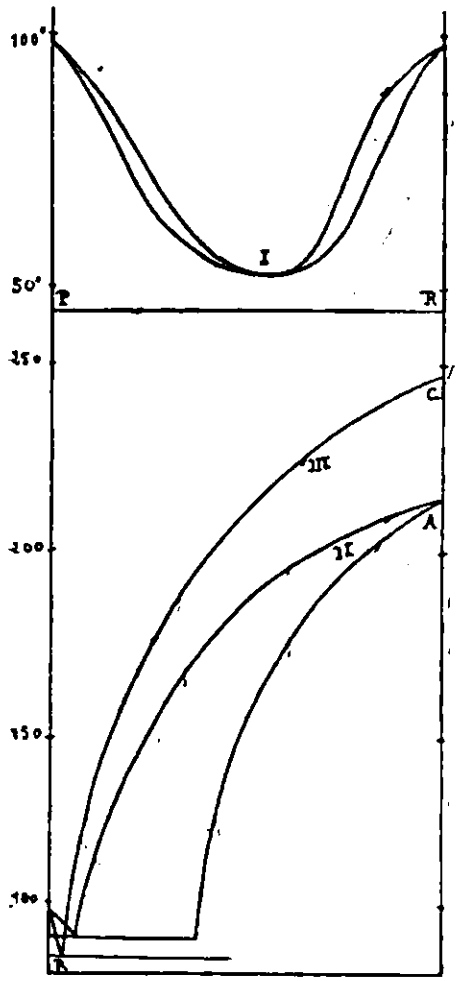


Fig. 6.

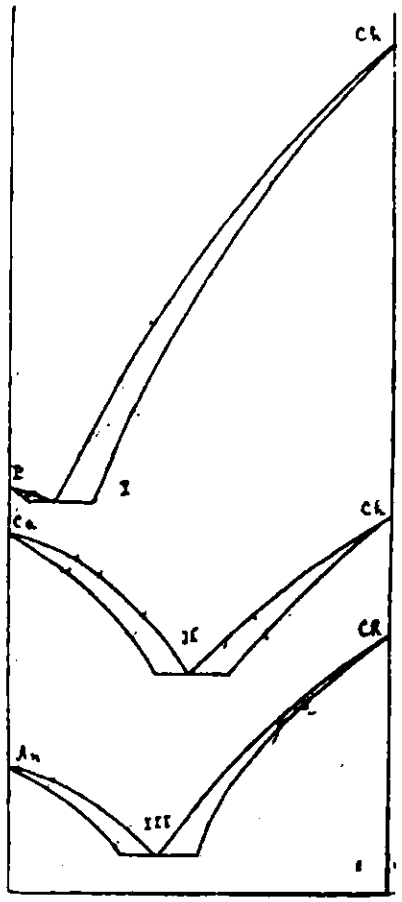


Fig. 7.

I. Chrysène-Phénanthrène.
II. Chrysène-Carbazol.
III. Chrysène-Anthracène.

sauf parfois quand la dissymétrie tient simplement à la structure des chaînes hydrocarbonées substituées sur deux noyaux symétriques.

C'est ainsi que le rétène ou méthyl-1-isopropyl-7-phénanthrène donne encore une série continue de cristaux mixtes (mais avec minimum de point de fusion) dans ses mélanges avec le phénanthrène, son chef de file. Par contre, il est isodimorphe du carbazol et de l'anthracène symétriques (voir fig. 6).

La méthyl-4-acridine, et *à fortiori* le chrysène, dont la dissymétrie porte sur la structure nucléaire, sont seulement isodimorphes des constituants symétriques des anthracènes bruts.

Toutes les courbes représentatives des mélanges binaires contenant du chrysène sont données par la figure 7; les mélanges ternaires anthracène-chrysène-carbazol sont représentés par la

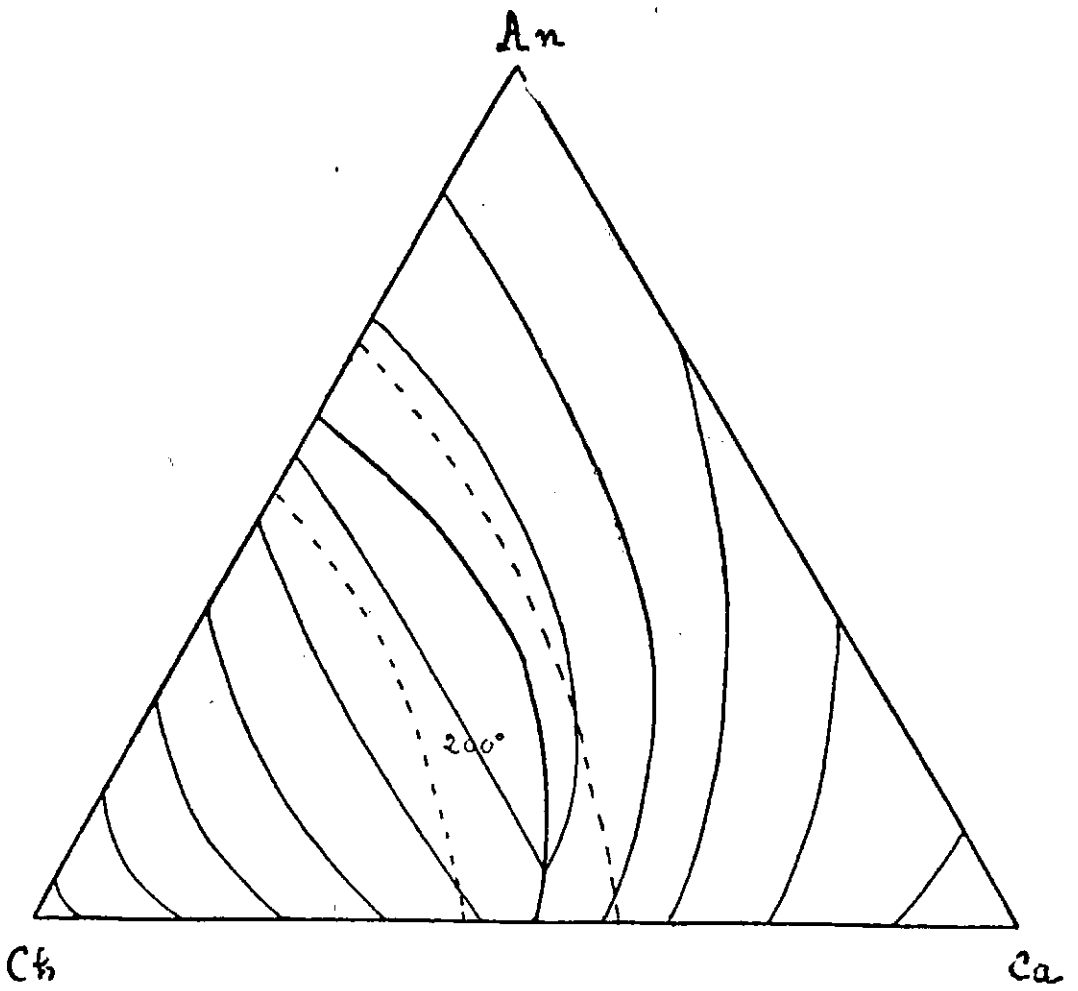


Fig. 8.

surface 8, à vallée eutectique binaire, sur laquelle les courbes de niveau sont tracées de 10° en 10°, et où les lignes pointillées représentent les limites du domaine d'existence de l'eutectique.

Nous n'avons d'ailleurs étudié que les mélanges de méthyl-4-acridine avec l'acridine et l'anthracène, rebutés que nous avons été par les surfusions fréquentes et même par l'impossibilité d'observer une cristallisation dans les mélanges d'acridine et de méthylacridine. Pour ces derniers binaires, la matière fondue devient d'une extrême viscosité par refroidissement quand elle contient de 40 à 70 0/0 du dérivé méthylé, et c'est par exlrapola-

tion des courbes qu'on peut seulement trouver la composition de l'eutectique (voir fig. 9).

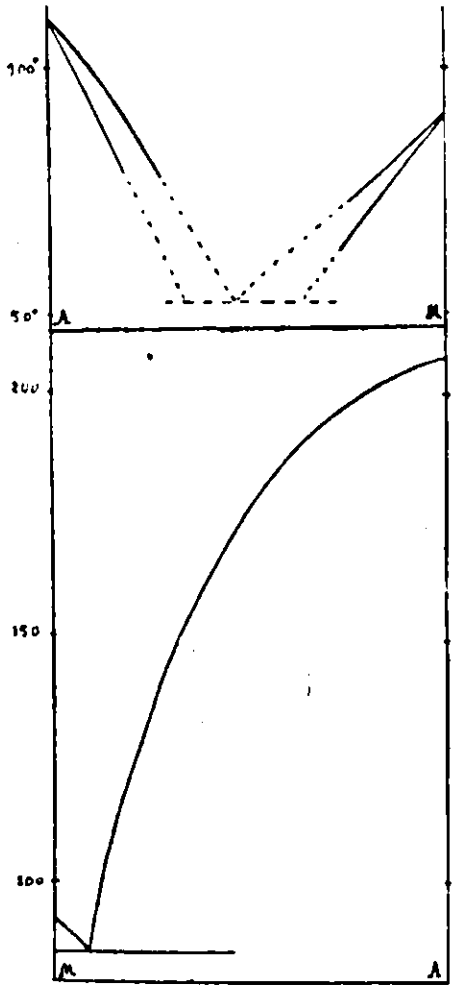


Fig. 9.

Voici les déterminations qui nous ont conduit à ces conclusions :

Binaires Rétène-Phénanthrène.

Phénanthrène 0/0.	Fusion.	Phénanthrène 0/0.	Fusion.
0	98°	53,60	57°5-56°
19,55	79,5-68	63,33	65-61
29,85	65,5-57	75,50	79,5-76
38,15	60-57	88,10	90-88
46,70	56,5	100,00	98,8

Le point de fusion minimum s'observe à 56°,5 pour 46,7 0/0 environ de phénanthrène.

Binaires Réthène-Anthracène.

Anthracène 0/0.	Fusion.	Anthracène 0/0.	Fusion.
0	98°	37,90	166°-88°5
9,09	92-88,5	50,00	181-147
18,18	122,5-88,5	68,74	200-195
25,00	143-88,5	100,00	216,5
33,30	160-88,5		

Eutectique pour 8,50 0/0 d'anthracène, fondant à 88°,5. Cristaux mixtes limités à 40 0/0 environ d'anthracène.

Binaires Rétène-Carbazol.

Carbazol 0/0.	Fusion.	Carbazol 0/0.	Fusion.
0	98°	48,05	205°5-87°
5,26	106- 8	58,25	215- ?
12,60	149-86	74,30	230- ?
28,45	174,5-86	100,00	244,5

Eutectique pour 3 à 4 0/0 de carbazol, fondant à 86°; cristaux mixtes limites à plus de 45 0/0 de carbazol.

Binaires Chrysène-Phénanthrène.

Phénanthrène 0/0.	Fusion.	Phénanthrène 0/0.	Fusion.
0	252°5	86,03	98°-95°5
50,00	185-175	90,91	97-95,5
66,66	150,5-135	95,00	93-96
77,86	117-97	100,00	98,8

Eutectique fondant à 95°,5 pour 13 0/0 de phénanthrène; cristaux mixtes limites à 95 0/0 et 79 0/0.

Binaires Chrysène-Anthracène.

Anthracène 0/0.	Fusion.	Anthracène 0/0.	Fusion.
0	252°5	59,80	193°5
18,18	237,5-234	65,60	197-193
35,71	220-216?	71,43	201-197
50,50	203,5-192	86,95	211,5-208
54,20	197-193	100,00	216,5

Eutectique fondant à 193°,5 pour 59,80 d'anthracène; cristaux mixtes à 50 0/0 et 68 0/0 environ.

Binaires Chrysène-Carbazol.

Carbazol 0/0.	Fusion.	Carbazol 0/0.	Fusion.
0	252°5	52,63	208°-204°5
13,30	240-235,5	66,67	222-215,5
29,54	226-220	83,34	236-281
41,20	212-203	100,00	214-5
49,22	204,5		

Eutectique fondant à 204°,5 pour 49 0/0 de carbazol; cristaux mixtes à 45 0/0 et 60 0/0.

Ternaires Anthracène-Carbazol-Chrysène.

Anthracène.	Carbazol.	Chrysène.	Fusion.
33,33	33,33	33,33	196°-192°
40,00	40,00	20,00	208,5-207
25,00	25,00	50,00	205-195
16,66	16,66	66,66	219-213

Arrêt eutectique à 192° pour 35 0/0 de carbazol, 32,5 d'anthracène et autant de chrysène. Dans le plan de symétrie de la surface ternaire de fusion passant par le sommet figuratif du carbazol, cristaux mixtes limites à 33 0/0 et 47 0/0 de ce corps.

Binaires Méthylacridine-Acridine.

Acridine 0/0.	Fusion.	Acridine 0/0.	Fusion.
0	90°5	68,75	70°-?
16,70	77-75	78,60	86-?
24,50	73-67	91,66	101,5-98
		100,00	110

Un arrêt, consécutif à une surfusion, s'est produit à 53° dans le refroidissement des mélanges à 16,70 et 24,50; d'autre part l'extrapolation des courbes du liquidus donne une forte présomption en faveur d'un eutectique situé vers 54 0/0 d'acridine et fondant vers 53°.

Binaires Méthylacridine-Anthracène.

Anthracène 0/0.	Fusion.	Anthracène 0/0.	Fusion.
0	90°5	39,80	172°-?
8,25	88-83	50,00	186-?
16,66	118-84	100,00	216,5
28,57	147-85		

Courbe à eutectique, pour 8 0/0 d'anthracène, et fondant à 84 ou 85°. Cristaux mixtes contenant plus de 30 0/0 d'anthracène.

(Faculté des sciences de Lille).

N° 65. — Sur les racémiqaes actifs ; par M. Marcel DELÉPINE.

(22.6.1921).

Dans le sens le plus étroit, on considère comme racémique toute substance inactive sur la lumière polarisée, composée des deux

formes, dextrogyre et lévogyre, d'une combinaison donnée, lorsque cette substance diffère de ses composants par un ou plusieurs caractères, tels que la forme cristalline, l'hydratation, la densité, la solubilité ou le point de fusion. Cette notion présente parfois des difficultés d'interprétation, d'où les distinctions de racémiques vrais, de pseudo-, de méso-, de semi-racémiques, de racémiques partiels, de racémiques partiellement actifs, faites par divers auteurs.

I. Je propose d'ajouter encore une classe nouvelle, différente des précédentes, les *racémiques actifs*, que l'on conçoit en vertu des considérations suivantes.

Supposons deux substances A et B, dédoublables chacune en molécules énantiomorphes, soit $A = a_+ + a_-$ et $B = b_+ + b_-$. Admettons, pour simplifier, que A soit isomorphe de B, ainsi que a_+ de b_+ et a_- de b_-, en appelant ici a_+ et b_+ les molécules de même configuration, torses dans un sens, a_- et b_- celles qui sont torses en sens inverse, si on en considère les éléments dans un ordre déterminé, sans que les pouvoirs rotatoires soient nécessairement de même sens que les signes des lettres.

Un cristal formé de p molécules de A et de $(1-p)$ de B, sera composé de $pa_+ + pa_- + (1-p)\,b_+ + (1-p)\,b_-$, ou encore de $[pa_+ (1-p)\,b_+] + [pa_- + (1-p)\,b_-]$. On pourra l'envisager comme le racémique A dont une partie $(1-p)$ des molécules a_+ et a_- aurait été remplacée par autant de molécules b_+ et b_-; ou comme le racémique B ayant subi une modification réciproque. Mais, du moment que les composants de même configuration sont, par hypothèse, isomorphes et syncristallisables, on conçoit qu'il ne soit pas nécessaire qu'aux molécules *plus* du premier terme de la deuxième expression correspondent exactement autant de molécules *moins* de même composition chimique du second terme, et qu'il suffise que le nombre total des molécules de chaque signe soit le même.

C'est ce qu'exprime la condition générale

$$[pa_+ + (1-p)\,b_+] + [p'a_- + (1-p')\,b_-].$$

avec p et p' compris entre 0 et 1.

Des transformations fort simples permettent de remplacer l'expression précédente par :

$$(p-p')(a_+ + b_-) + p'\,A + (1-p)\,B, \qquad \text{si } p > p',$$

$$(p'-p)(a_- + b_+) + p\,A + (1-p')\,B, \qquad \text{si } p' > p,$$

ce qui signifie que pour réaliser les combinaisons envisagées, il

ne sera pas nécessaire d'employer toujours exclusivement des corps dédoublés. On peut aussi écrire les expressions précédentes :

$$q(a_+ + b_-) + (1 - q)(A, B) \quad \text{et} \quad q(a_- + b_+) + (1 - q)(A, B)$$

en employant pour les compléments A et B, la notation minéralogique des isomorphes.

Si les molécules $a_\pm$ et $b_\pm$ n'ont pas les mêmes pouvoirs rotatoires, c'est-à-dire si leurs pouvoirs rotatoires spécifiques ne sont pas en raison inverse de leurs poids moléculaires, les racémiques spéciaux ainsi conçus auront une certaine activité optique : ce seront des racémiques actifs. A mon avis, la définition la plus générale du racémique solide découle précisément des considérations précédentes : un racémique est un édifice cristallin composé de molécules de configuration dextrogyre et de molécules de configuration lévogyre en nombre égal. L'activité optique n'est qu'un phénomène accessoire, dépendant de la qualité des molécules de chaque configuration. Il est évident que si ces molécules ne sont que de deux sortes, en nombre égal, que si chaque sorte a la même composition et la configuration inverse de l'autre, on retombe sur le racémique inactif dont nous avons supposé l'existence au début, le racémique classique composé de deux énantiomorphes.

Si dans les formules $q(a_+ + b_-) + (1 - q)(A, B)$ et $q(a_- + b_+) + (1 - q)(A, B)$, on a $(1 - q) = 0$, les racémiques actifs se réduisent à $a_+ + b_-$ et $a_- + b_+$. Leur pouvoir rotatoire sera le plus grand possible ; il pourra être amoindri par adjonction, soit de A, soit de B, soit des deux à la fois. On voit alors qu'à un pouvoir rotatoire donné, imprimé par une quantité q de molécules de racémique, il pourra correspondre trois espèces de cristaux : dans les premiers, le diluant sera $(1 - q)$ de A, dans les seconds, $(1 - q)$ de B, dans les troisièmes, des proportions variables de A et de B ; dans les deux premiers cas, il n'y aura qu'un mixte de chaque espèce, dans le troisième, il pourra y en avoir une infinité ; dans chaque catégorie, on pourra avoir des corps dextrogyres et des corps lévogyres.

Si $[\alpha]_a$ et $[\alpha]_b$ sont les pouvoirs rotatoires spécifiques des molécules a et b, on devra d'ailleurs avoir pour le pouvoir rotatoire spécifique maximum $[\alpha]_r$ du racémique, en appelant m_a et m_b les poids moléculaires de a et de b, la valeur :

$$[\alpha]_r = \frac{m_a[\alpha]_a - m_b[\alpha]_b}{m_a + m_b}$$

On conçoit enfin des isomorphismes s'étendant à plus de deux corps.

On ne saurait affirmer, *a priori*, que lorsqu'on mélangera a_+ et b_-, il se séparera uniquement $a_+ + b_-$; mais si ce corps constitue le premier cristal qui se dépose, il ne s'en formera pas ensuite d'une autre composition, puisque sa séparation ne changera pas la composition du liquide surnageant. Un racémique actif formé dans ces conditions recristallisera donc sans changement tout comme un racémique ordinaire. Les deux cas que j'ai étudiés semblent suivre cette règle. Par contre, les mixtes, comme $q(a_+ + b_-) + (1 - q)$ (A, B) pourront, en général, subir des changements de composition par recristallisation et les portions successives seront variables. Il y a là tout un domaine d'expériences nouvelles.

II. Ce n'est pas la première fois qu'il est question de racémiques actifs; les racémiques partiels ou partiels et actifs, par exemple, ont une action sur la lumière polarisée, mais leur obtention a été fortuite, tandis que les considérations d'isomorphisme développées ci-dessus imposent, en quelque sorte, une prévision des racémiques actifs. Un coup d'œil sur la formation des divers racémiques, ou soi-disant tels, obtenus jusqu'ici par association de molécules droites et gauches mérite cependant de nous arrêter, ca ces corps se rattachent logiquement à la notion très élargie du racémique considéré comme un édifice cristallin composé de molécules de configuration dextrogyre et de configuration lévogyre en nombre égal. En outre, en poussant plus loin les investigations, on aboutit à un classement rationnel des diverses associations des corps optiquement actifs.

Une certaine catégorie de racémiques résulte la plus souvent de l'union d'un corps a_+ ou a_-, venant de $A = a_+ + a_-$, avec un autre a'_- ou a'_+, venant de $B = a'_+ + a'_-$, a' désignant ici un stéréoisomère du premier, de nature cis-trans, sans en être l'antipode. Il semble que certains stéréoisomères de ce genre présentent une déformation suffisamment faible l'un par rapport à l'autre pour pouvoir se suppléer, sans qu'il soit nécessaire cependant que a et a' soient séparément isomorphes; cette absence préalable d'isomorphisme est précisément une des raisons qui empêchent des prévisions du genre de celles que j'ai développées plus haut.

Le cas le plus classique, qui ne s'appuie d'ailleurs pas sur des déterminations cristallographiques fouillées, est celui des bornéols actifs qui s'unissent avec l'actif stéréoisomère de pouvoir rotatoire contraire ou isobornéol. Ici, il se trouve que a et a' ont les mêmes

pouvoirs rotatoires dans l'alcool, de sorte que la combinaison $(a_+ + a'_-)$ parait inactive dans ce véhicule, mais ce n'est qu'une illusion, car il suffit, comme l'a montré M. Haller, de changer de dissolvant pour révéler l'activité optique (1).

Les acides mésocamphoriques résultent, comme on le sait, de l'union d'un acide camphorique (cis) avec un acide isocamphorique (trans) qui a le pouvoir rotatoire inverse, d'une quantité égale; ils sont inactifs dans les véhicules qui ont servi aux déterminations. Friedel a moutré que l'acide camphorique droit (clinorhombique) s'unit à l'acide isocamphorique gauche (octaèdres quadratiques) pour reproduire l'acide mésocamphorique inactif (fines aiguilles), mais cette association est dédoublable par cristallisations répétées dans l'eau (2); Jungfleisch a montré qu'elle l'était encore bien plus aisément par le chloroforme (3).

Friedel à qui l'importance des observations précédentes n'avait pas échappé écrivit à ce sujet : « il faut reconnaître l'existence, à côté des racémiques proprement dits, découverts par M. Pasteur et formés par l'union de deux acides concordant dans toutes leurs propriétés et de pouvoirs rotatoires opposés, d'autres racémiques formés par l'union plus facile à rompre de deux acides de propriétés différentes et de pouvoirs rotatoires égaux et opposés ». Si les acides camphoriques et isocamphoriques avaient eu des pouvoirs rotatoires inégaux, Friedel eût aussi bien constaté que ces racémiques auraient eu le pouvoir rotatoire et il eût encore élargi le champ des racémiques.

C'est ce qu'a fait Audreocci; ce savant a signalé une combinaison spéciale d'un corps droit avec un corps gauche, qu'il a appelée racémique partiel et actif (4). Il a montré que l'acétyldesmotroposantonine lévogyre, $[\alpha]_D = -119°$, s'unissait à un stéréoisomère dextrogyre, non antipode, $[\alpha]_D = +93°,6$ pour donner une substance cristallisée, de forme à la fois différente de celle de ses composants actifs et de celle du racémique $[\alpha]_D = \pm 119°$; la nouvelle substance avait un pouvoir rotatoire résiduel de $-12°,6$ en conformité avec celle de ses composants. Andreocci emploie couramment la désignation de racémique actif et il dit

(1) A. Haller, *C. R.*, 1887, t. 105, p. 227; 1889, t. 109, p. 187; 1891, t. 112, p. 142.

(2) Ch. Friedel, *C. R.*, 1889, t. 108, p. 978; *Bull. Soc. chim.*, 1889 (3), t. 1, p. 466,594.

(3) E. Jungfleisch, *Bull. Soc. chim.*, 1889 (3), t. 1, p. 593; *C. R.*, 1890, t. 110, p. 790.

(4) A. Andreocci, *Gazz. chim. ital.*, 1899 t. 29 (1), p. 513.

que l'existence de son dérivé acétylé double, actif, mérite d'attirer l'attention, car cela montre que, dans la santonine et probablement dans d'autres substances organiques, à côté des racémiques inactifs, il y a des formes actives bien définies. Dans le cas particulier signalé, points de fusion et solubilités sont changés également, tout comme dans les racémiques ordinaires.

On voit ainsi la tendance à l'union de deux formes droites et gauches s'affranchir des conditions étroites du racémique ordinaire. Si l'on considère les combinaisons qui viennent d'être examinées, on peut se les figurer comme une masse assez importante qui, dans une de ses parties, aurait subi la permutation de deux groupements : H et OH dans les bornéols et isobornéols, H et CO^2H dans les acides camphoriques et isocamphoriques, H et $COCH^3$ dans les acétyldesmotroposantonines. Cela suffit pour modifier d'une façon plus ou moins intense le pouvoir rotatoire, mais n'empêche pas qu'une molécule a'_- ne puisse remplacer a_- dans $a_+ + a_-$.

Les racémiques partiels de Ladenburg s'expliquent aisément ; on sait que cet auteur a ainsi appelé les sels non dédoublables de certains acides ou bases racémiques avec des bases ou des acides actifs (1). Par exemple, bien que le *d*-tartrate neutre et le *l*-tartrate neutre de strychnine préparés isolément aient des caractères d'hydratation, de solubilité et de cristallisation différents, ils ne s'unissent pas moins pour former à la température ordinaire une combinaison composée de molécules égales de chaque tartrate, qui est différente de chacune des deux autres. Si on en enlève la strychnine, on retombe sur l'acide racémique, de sorte que cette base ne saurait servir à dédoubler ledit acide à la température ordinaire ; naturellement, la combinaison $(l + d)$ tartrate de strychnine est active. On la rattacherait sans peine au type du racémique d'Andreocci en imaginant que la strychnine et la chaîne tartrique jouent le rôle de la masse santonique, avec une partie variable qui serait ici les H-OH de l'acide tartrique. Mais il y a cette différence que les deux tartrates sont lévogyres, en raison de la prépondérance de la strychnine dans le sens du pouvoir rotatoire.

Il n'est pas jusqu'aux combinaisons si curieuses décrites par M. Leroux (2), de corps *cis*, inactifs par nature, avec des inactifs

(1) A. Ladenburg, *Ann. Chem.*, 1909, t. **364**, p. 227.

(2) H. Leroux, *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 931 ; *Ann. Chim., Phys.*, 1910 (8), t. **21**, p. 536.

trans par compensation, qui ne puissent être comprises dans les explications précédentes; ces combinaisons $(a_+ + a_-) + (a'_+ + a'_-)$ représentant, en effet, une association moléculaire de racémiques actifs $a_+ + a'_+$ et $a_- + a'_-$ qu'il serait intéressant de préparer séparément comme M. Leroux le suggérait, d'ailleurs.

La force d'association de corps droits et de corps gauches peut s'étendre enfin à des corps qui ne sont ni isomorphes, ni isomères cis-trans; en 1853, Pasteur (1) a montré que la tartramide droite $(\alpha_j) = +134°$ et la malamide gauche $(\alpha_j) = -47°,50$ s'unissant molécule à molécule pour former de beaux cristaux ayant $(\alpha_j) = 43°$, alors que la tartramide et la malamide cristallisent différemment l'une de l'autre. Le même savant a aussi préparé une combinaison molécule à molécule de *d*-bitartrate et de *l*-malate d'ammoniaque en cristaux parfaitement homogènes; toutefois, ici, la combinaison est en partie dissociable par l'eau et on ne peut la faire recristalliser sans la détruire en partie, tandis que la tartromalamide recristallise sans décomposition.

Pasteur jugeait ces combinaisons à un tout autre point de vue. Il les rangeait dans la même catégorie que les sels d'acides et de bases actives et il les avait préparées dans le but de démontrer que l'union d'un corps actif déterminé et de son inverse avec une deuxième substance active donnait deux combinaisons différentes. Il avait constaté comme complément aux expériences précitées, que le bitartrate et le bimalate gauches ne se combinaient pas et que des solutions de tartramide et de malamide gauches, mêlées molécule à molécule, déposaient des touffes d'aiguilles très fines dont il était impossible de déterminer la forme cristalline.

III. Dans les cas étudiés ci-dessus un corps actif donné en remplace dans un racémique ordinaire un autre, molécule à molécule. Il y a des circonstances où les déformations semblent être de si peu d'importance que les molécules peuvent se remplacer en proportions non définies. Le racémique, s'il y en a un, n'est plus qu'un point dans une succession réalisable de substances de composition indéfiniment variable. Il se forme des cristaux mixtes, presque quelconques, qui font antithèse à la composition bien définie du racémique. Voici quelques exemples :

M. Minguin a montré, en 1897, que les quatre succinates de bornéol droit ou gauche, ou d'isobornéol droit ou gauche, étaient isomorphes dans le sens le plus strict; ils semblent se mêler en toutes proportions. M. Minguin a effectivement obtenu des éthers

(1) L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys.*, 1853 (3), t. 38, p. 460.

à pouvoir rotatoire allant de + 30° à — 10°, suivant le moment de la récolte, en partant d'un mélange de succinates de bornyle droit et d'isobornyle gauche (1).

Le même savant, en dédoublant le benzylidène-camphre par amorçage a obtenu des cristaux orthorhombiques, n'ayant pas le pouvoir rotatoire des corps purs, bien qu'en possédant la forme; ce qu'il a interprété en disant que les molécules cristallines de benzylidène-camphre droit ou gauche peuvent coexister non racémisées dans un même cristal (2). Nous pouvons également dire que dans le cristal actif, un certain nombre de molécules *plus* peuvent être remplacées par des molécules *moins*, jusqu'à un certain taux. La forme racémique, différente de celle des composants actifs, est monoclinique.

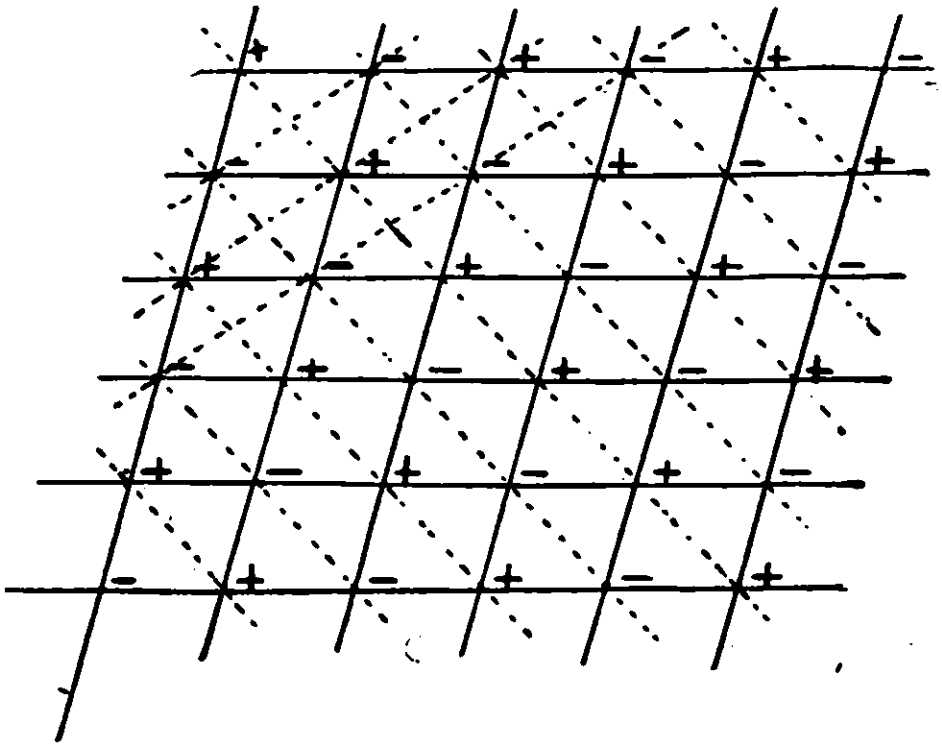
Fock a trouvé que les acides pinoniques actifs, quadratiques, peuvent se mêler avec leur racémique, monoclinique, sans perdre leur forme quadratique dans une zone assez étendue, depuis $[\alpha]_D = 130°$ jusqu'à $[\alpha]_D = 20°$; d'autres mélanges, au contraire, étaient monocliniques avec $[\alpha]_D = 10°$. On aurait ici un exemple de syncristallisation avec lacune assez réduite, si toutefois il y en a une (3).

Dans son travail mémorable sur les alcools amyliques, en 1856, Pasteur (4) a signalé que les sulfamylates de baryum dérivés de l'alcool actif ou de l'alcool inactif avaient une identité de formes absolue et cristallisaient ensemble, bien que leurs solubilités atteignissent des différences allant du simple au double et au triple; il y a plus, les sels de cinchonine eux-mêmes, bien qu'ayant l'hémiédrie, étaient également isomorphes. Si l'on remarque que l'alcool inactif $(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2OH$, n'est pas le racémique de l'alcool actif $CH^3.CH^2.CH(CH^3).CH^2OH$, on conviendra que cet isomorphisme est tout à fait imprévu.

On a donc pour les corps optiquement actifs tous les degrés d'association depuis les cristaux mixtes, avec ou sans lacunes, à proportions variables de molécules *plus* ou *moins* (ou même inactives) jusqu'aux racémiques qui ne les contiennent qu'en proportions égales. Dans ces derniers, on doit donc admettre que le cristal est formé de files ou de lames de molécules alternativement *plus* ou *moins* (lignes pointillées), ce qui est d'ailleurs la même chose que des files ou des lames composées alternativement de

(1) J. Minguin, *C. R.*, 1897, t. 124, p. 86.
(2) *Ibid.*, 1900, t. 130, p. 510.
(3) A. Fock, *Z. f. Kristall.*, 1899, t. 31, p. 479.
(4) L. Pasteur, *C. R.*, 1856, t. 42, p. 1259.

molécules *plus* et de molécules *moins* (lignes pleines), comme le figure le schéma ci-dessous.



Ce sont évidemment les racémiques actifs issus d'isomorphes qui, de toutes les catégories de racémiques examinées plus haut, se rapprochent le plus des racémiques vrais.

IV. Pour vérifier les idées théoriques relatives à ces racémiques actifs, j'ai cherché d'abord à réaliser l'association du *d*-arséniotartrate avec le *l*-antimoniotartrate de sodium; d'après les quelques renseignements qu'on possède, il y a isomorphisme fréquent des arsénio- et des antimoniotartrates, ils ont des pouvoirs rotatoires moléculaires différents et leurs racémiques ordinaires sont facilement cristallisables. Lorsqu'on mêle des solutions concentrées des substances actives ci-dessus, il se fait aussitôt un dépôt cristallin, mais inactif; c'est exclusivement du *r*-antimoniotartrate de sodium; on récolte ensuite, par évaporation, toujours des sels inactifs qui deviennent de plus en plus riches en arsenic. Autrement dit, les groupes antimoniés et arséniés ont fait double échange et les antipodes se sont associés entre eux pour donner les racémiques ordinaires :

$$2d\text{-RAsO} + 2l\text{-RSbO} = (d+l)\,\text{RAsO} + (d+l)\,\text{RSbO}$$

Cela ne doit pas surprendre outre mesure, car Hädrich a montré que si l'antimoniotartrate de sodium ne subit qu'une faible atté-

nuation de son pouvoir rotatoire quand on le dilue fortement (jusqu'à M = 62 litres), l'arséniotartrate donne, au contraire, des chiffres rapidement décroissants; une molécule dans 32 litres n'offre déjà plus qu'un pouvoir rotatoire à peine supérieur à celui du tartrate acide de sodium qu'il contient; ce qu'on interprète le plus simplement, en disant que le sel complexe se résout graduellement en acide arsénieux et bitartrate (1).

J'ai alors pensé que les irido-trioxalates $Ir(C^2O^4)^3K^3$ et les rhodotrioxalates $Rh(C^2O^4)^3K^3$, actifs, pourraient former des racémiques actifs sans que leurs atomes de métal centraux s'échangeassent. Ces corps présentent, en effet, toutes les conditions roquises. Ils sont très stables : Leidié (2), Werner (3), puis Jäger (4) le disent expressément des rhodotrioxalates et même, les deux derniers ont signalé la résistance des sels actifs à la racémisation; moi-même, je l'ai établi pour les irido-trioxalates et puis d'ailleurs ajouter qu'une solution de sel de potassium gauche conservée en flacon jaune, d'avril 1917 à avril 1921, n'a pas dû perdre plus de 2′ sur 3°18′, si tant est que cette perte soit certaine (5). D'un autre côté, il y a isomorphisme non seulement entre les racémiques (6),

(1) H. Haedrich, *Zeit. f. physik. Chem.*, 1893, t. **12**, p. 476.

(2) E. Leidié, *Ann. Chim. Phys.*, 1889, (6), t. **17**, p. 307.

(3) A. Werner, *D. ch. G.*, 1914, t. 47, p. 1954.

(4) F. M. Jaeger, *R. tr. Ch. P.-B.*, 1919, t. **38**, p. 171.

(5) Les solutions d'irido-trioxalates de potassium dont j'ai parlé dans mon mémoire de 1917 (*Bull.* 1917 (4), t. **21**, p. 157) et qui s'étaient conservées inégalement ont accentué leurs différences. Voici les résultats :

Juillet 1914.....	Sel droit	+ 3°,20′	Sel gauche	— 3°,14′
Avril 1917.....		3°,4′		3°,10′
Juin 1919.....		2°,58′		3°,6′
Avril 1921.....		2°,45′		3°,4′

La solution qui avait faibli le plus contenait un infime, mais visible dépôt d'oxyde bleu qui indiquait une altération chimique certaine.

Les sels de baryum s'altèrent plus vite. Une solution faite spécialement en vue des changements du pouvoir rotatoire a subi les variations suivantes qui confirment bien la plus grande altération que j'avais notée.

Avril 1917, 1°,5′ — Juin 1919, 0°,56′ — Avril 1921, 0°,40′

Cette solution avait formé un dépôt bleu soluble en bleu dans l'acide chlorhydrique qui garnissait le fond et les parois du flacon, mais elle avait conservé sa belle couleur jaune.

(6) Zambonini, *Z. f. Kristallogr.*, 1909, t. 47, p. 621. Cet auteur en établissant l'isomorphisme du *r*-rhodotrioxalate de potassium auquel Leidié avait attribué la formule $Rh(C^2O^4)^3K^3 + 4,5H^2O$ et du r-iridotrioxalate auquel Gialdini avait donné la formule $Ir(C^2O^4)^3K^3 + 4H^2O$, avait insinué que peut-être Leidié

mais encore entre les corps actifs de chaque catégorie, les *d*- et *l*-rhodosels étant isomorphes des *d*- et *l*- iridosels (1).

Si l'on mêle une solution saturée de *d*-irido-trioxalate (1gr,59) dont le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +82°$ avec une solution également saturée de la quantité équimoléculaire de *l*-rhodo-trioxalate (1gr,35) dont le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 0$, on obtient en quelques minutes une cristallisation abondante (1 gr.) d'une combinaison ayant le pouvoir rotatoire attendu : 0gr,2130 en 10 cc., sous 2 dm. donnent $\rho = +1°,42'$, soit $[\alpha]_D = +39°,9$.

Avec les inverses, soit le *l*-iridotrioxalate (1gr,18) et le *d*-rhodotrioxalate (1gr,02) dissous dans un peu plus d'eau, puis en concentrant lentement, on a obtenu un gros cristal, puis un deuxième qu'on a enlevés et enfin de moins gros. Ce sont ces derniers qu'on a examinés : 0gr,2107 en 10 cc., sous 2 dm., ont donné $\rho = -1°,40'$, soit $[\alpha]_D = -39°,5$. On a donc bien réellement les deux corps prévus; en supposant que les racémiques actifs $Ir(C^2O^4)^3K^3 + Rh(C^2O^4)^3K^3 + 9H^2O$ aient procédé de Ir et $Rh(C^2O^4)^3K^3$, H^2O avec $[\alpha]_D = \pm 82°$ et $\pm 0°$ on aurait pour eux $[\alpha]_D = \pm 39°,8$.

Ces racémiques actifs ont l'aspect triclinique des racémiques d'iridium ou de rhodium seul, bien distinct de celui des sels actifs. Ils ont une teinte orangée, moyenne entre la teinte jaune orangé des iridotrioxalates et la teinte rouge des rhodotrioxalates (2).

En faisant cristalliser le racémique *d*-irido + *l*-rhodo avec le *r*-iridotrioxalate, on obtient des sels plus clairs que les racémiques actifs purs. L'un d'eux avait $[\alpha]_D = +20°,7$; il était en beaux cristaux à facettes bien réfléchissantes. On peut combiner les racé-

avait dû faire ses déterminations sur un sel incomplètement séché. Moi-même, j'ai indiqué $4H^2O$ pour le sel d'iridium, mais il est évident qu'une formule avec $4,5\,H^2O$ concorderait aussi bien avec mes analyses, en supposant qu'il reste $1/2\,H^2O$ après dessiccation à l'étuve. Werner attribue $4,5\,H^2O$ au sel de rhodium et M. Jaeger également 4,5 au sel irideux. M. Jaeger a confirmé leur isomorphisme.

(1) F. M. Jaeger, *R. Tr. Ch. P.-B.*, 1919, t. 38, p. 171. Dans des recherches très étendues relatives au principe de dissymétrie, M. Jaeger a établi l'isomorphisme des sels de rhodium et d'iridium actifs. Ils n'ont qu'une molécule d'eau et sont rhomboédriques. (J'avais indiqué $2H^2O$ pour le sel d'iridium; ces déterminations d'eau sont très délicates; pour les confirmer ou les infirmer, il faudrait de nouvelles déterminations.)

(2) Les rhodoxalates actifs, d'après Werner, ont fortuitement $[\alpha]_D = 0°$; ce que j'ai trouvé aussi pour une solution à 1.94 0/0 sous 2 dm.; par contre, le rhodoxalate, dit *dextrogyre*, est lévogyre pour les radiations de longueur d'onde plus grande que celle de la lumière du sodium et dextrogyre pour de plus rapides et *vice versa;* M. Jaeger a donné une courbe de dispersion qui fixe le point nul à $\lambda = 597$. M. Bruhat avait étudié la dispersion rotatoire d'un

miques actifs au chlorure de potassium, de la même façon qu'on y combine le racémique d'iridiam (et aussi celui de rhodium); toutefois, le caractère rhomboédrique ne m'a pas paru aussi tranché que celui de la combinaison $2Ir(C^2O^4)^3K^3 + ClK + 8H^2O$ que j'ai décrite. Tous ces corps pourront évidemment être le point de départ de recherches cristallographiques intéressantes.

Un second exemple de racémiques actifs a été choisi dans le domaine de la chimie organique. Les bromures de camphre, $[\alpha]_D = \pm 130°$ et les chlorures, $[\alpha]_D = \pm 97°$ en solution alcoolique à 4-5 0/0 auraient théoriquement pu servir car ils sont isomorphes d'après MM. Cazeneuve et Morel (1), mais leurs racémiques se présentent en cristaux beaucoup plus solubles que les corps actifs et trop indistincts pour qu'on puisse les examiner, ce qu'avait montré M. Haller (2). Il en est de même des mixtes *l*-chloro + *d*-bromo et *d*-chloro + *l*-bromo; l'analogie, pour certaine qu'elle soit, n'est pas utilisable.

J'ai alors pensé que les sels des acides sulfoniques dérivés de ces chloro- et bromocamphre se prêteraient mieux au but poursuivi. On se les procure sans difficulté comme l'ont indiqué MM. Armstrong et Lowry (3), en appliquant aux chloro- et bromocamphres l'élégante méthode de sulfonation de M. Reychler (4); on ne connait pas exactement la place du groupe sulfonique, mais cela importe peu. Armstrong et Lowry ont décrit le *d*-chloro-camphre-sulfonate de calcium $(C^{10}H^{14}OCl.SO^3)^2Ca + 6H^2O$ et le *d*-bromo-camphre-sulfonate $(C^{10}H^{14}OBr.SO^3)^2Ca + 6H^2O$ en écailles nacrées. Cette donnée laissait supposer un isomorphisme d'ailleurs si fréquent entre les composés chlorés et bromés organiques. En fait, ces deux sels se présentent sous le microscope en lamelles hexagonales ne se colorant pas entre nicols croisés, mais vient-on à mêler les antipodes bromo ou chloro, ou le *l*-chloro avec le *d*-bromo et *vice versa*, on observe dans les quatre cas des cristaux de forme rectangulaire qui se colorent vivement.

Les quatre camphre-sulfonates de calcium ont présenté les

d-irido-trioxalate en 1915 (*Bull.* (4), t. 17, p. 233). Le résultat intéressant est que les courbes de dispersion rotatoire des rhodoxalates et iridotrioxalates sont de même forme, mais celle d'un iridosel est d'un côté de l'axe des λ, tandis que celle du rhodosel correspondant le coupe et se trouve partie au-dessous, partie au-dessus. Ceci justifie l'emploi du mot configuration en lieu de pouvoir rotatoire pour désigner les rapports de deux sels.

(1) P. Cazeneuve et J. Morel, *Bull. Soc. Chim.*, 1885, (2), t. 44, p. 161.

(2) A. Haller, *Ann. Chim. Phys.*, 1892 (6), t. 27, p. 392.

(3) H. E. Armstrong et T. M. Lowry, *Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 1441.

(4) A. Reychler, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1898, t. 19, p. 120.

pouvoirs rotatoires suivants à l'état anhydre (dessic. à 105-110°), à 15-20°, pour des poids p dissous en 10 cc., soit de 4 à 5 0/0, sous une épaisseur de 2 dm :

	p.	ρ.	$[\alpha]_D$.	Moyenne.
d-chloro.....	0,4515	+5°43′	63°5	±63°8
l-chloro.....	0,4290	—5,30	—64,1	
d-bromo.....	0,5046	+9,21	+92,7	±93
l-bromo.....	0,4575	—8,32	—93,2	

On obtient ainsi pour le chloro, $[M]_D = \pm 364°,5$, pour le bromo, $\pm 614°$. Les différences des rotations spécifiques se trouvent accentuées de ce fait que la molécule la plus lourde est déjà celle qui était la plus active. On déduit de ces chiffres que le pouvoir rotatoire spécifique maximum des racémiques actifs sera $\pm 20°,2$.

Les mélanges d-chloro + l-bromo et l-chloro + d-bromo ont fourni des racémiques actifs rappelant par leur aspect celui des racémiques chlorés ou bromés, avec des nuances tenant toutefois au développement inégal des diverses faces. Ils cristallisent aussi hydratés; séchés à l'air, ils contiennent dix molécules d'eau pour deux molécules de constituant, soit cinq pour chaque, comme les racémiques ordinaires :

	Eau 0/0.	Calculé pour $10H^2O$.
$(d+l)$ chloro.....	13.6	13.68
$(d+l)$ bromo.....	12.0	12.00
d-chloro + l-bromo.....	13.05; 13.1; 12.8	12.75
l-chloro + d-bromo.....	13.1; 13.3	12.75

Les pouvoirs rotatoires observés ont été les suivants, toujours pour des produits secs, p étant dissous en 10 cc., sous 2 dm. :

	p.	ρ.	$[\alpha]_D$.
1. d-chloro + l-bromo.....	0,5585	—2°16′	—20°3
2. d-chloro + l-bromo.....	0,4990	—2,00	—20,0
3. d-chloro + l-bromo.....	0,4807	—1,56	—20,0
4. l-chloro + d-bromo.....	0,4556	+1,45	+19,2

La troisième détermination a été faite en ajoutant du d-chloro aux eaux-mères de la préparation 2; elle a été suivie d'une deuxième récolte qui a donné $[\alpha]_D = -19°$; de même, l'expérience 4 a été suivie d'une nouvelle récolte qui a fourni $[\alpha]_D = +19°$.

L'alcool dissout bien les sels anhydres; une solution de d-chloro + l-bromo ainsi préparée n'ayant pas cristallisé après refroidisse-

ment fut additionnée d'éther qui n'en précipita pas non plus de cristaux; par contre, l'addition d'eau pour former partiellement l'hydrate à $6H^2O$ provoqua une cristallisation abondante de sel ayant $[\alpha]_D = -20°,1$; une deuxième addition fournit un sel, $[\alpha]_D = -19°,4$. Cette expérience avait été entreprise dans le but de voir si un solvant autre que l'eau ne scinderait pas le racémique actif; on voit que le mélange alcool-éther est tout au moins sans action notable sur l'hydrate.

Si l'on ajoute aux racémiques actifs de pouvoir rotatoire maximum l'un ou l'autre des racémiques ou les deux pour les diluer, on récolte des cristaux d'aspect homogène toujours de forme rectangulaire, mais de pouvoirs rotatoires variés.

J'ai examiné à cet égard des cristaux tels que les suivants, qui montrent que l'on peut vraisemblablement réaliser toutes les associations que la théorie indique :

l-chloro + *d*-bromo + *r*-chloro + *r*-bromo.	$[\alpha]_D = +11°1$; 7°9
d-chloro + *l*-bromo + *r*-chloro + *r*-bromo.	—9°5; 6°7; 4°2
d-chloro + *l*-bromo + *r*-chloro	—10°
d-chloro + *l*-bromo + *r*-bromo.....	—9°3

Les mesures de solubilité à la température ordinaire démontrent que la formation du racémique actif a lieu en dépit de la solubilité du sel chloré beaucoup plus forte que celle du sel bromé. A 20°, j'ai trouvé, en effet, les solubilités suivantes :

d-chloro ou *l*-chloro.....	1 p. en 7 p. d'eau
d-bromo ou *l*-bromo.....	12.1
r-chloro.....	9.1
r-bromo.....	11.8
d-chloro + *l*-bromo.....	10.1

Conformément à ces résultats, il est facile d'observer une cristallisation de *r*-chloro au bout de peu de temps si l'on mêle volumes égaux de solutions saturées de *d*-chloro et de *l*-chloro, tandis qu'on n'observe pas de phénomène semblable avec les dérivés bromés (ou seulement après un temps très long). Le mélange de volumes de solutions saturées appropriés pour former des racémiques actifs donne lentement quelques cristaux; le calcul ndique effectivement que les composants se dissolvent en 9,7 p. d'eau tandis qu'il en faut 10,1 pour dissoudre leur combinaison.

(Faculté de Pharmacie de Paris).

N° 66. — De l'influence du molybdate d'ammoniaque sur le pouvoir rotatoire de quelques sucres; par M. Georges TANRET.

(24.6.1921)

On sait qu'après avoir découvert les modifications profondes apportées au pouvoir rotatoire de certains acides-alcools (acide tartrique et acide malique) par l'addition de molybdate acide d'ammonium, Gernez étudia l'action de ce sel sur les alcools polyatomiques de la série des sucres : mannite, sorbite, perséite. Il constata que ces trois corps, très faiblement lévogyres, deviennent fortement dextrogyres en présence de molybdate, leur pouvoir rotatoire passant du reste par un maximum (1) et se mettant ensuite à décroître. La dulcite, inactive, ne subit pas de modification.

Gernez constata aussi que le rhamnose a son pouvoir rotatoire droit augmenté, celui-ci passant de $[\alpha]_D + 9°,7$ à $+ 19°,9$, valeur restant constante même par addition de nouvelles quantités de sel (2). Quant aux autres sucres réducteurs à fonction aldéhydique, « ils n'éprouvent de la part des molybdates alcalins acides, écrivit Gernez, que des effets d'une intensité généralement très faible ».

Plus tard, Rimbach et Weber (3) notèrent une légère augmentation de pouvoir rotatoire du glucose sous l'influence du même réactif, $[\alpha]_D$ passant de $+ 52°,8$ à $+ 55°,5$ et deux observations portant sur le lévulose leur montrèrent $[\alpha_D]$ tomber de $- 91°,9$ à $- 78°,2$.

Je viens à mon tour d'observer que le molybdate acide d'ammoniaque apporte à la valeur du pouvoir rotatoire de quelques sucres des modifications qui n'avaient pas été signalées jusqu'ici, modifications qui se traduisent tantôt par une augmentation, tantôt par une diminution de la déviation polarimétrique, et qui, de même que les variations de titre acidimétrique du molybdate en présence des sucres, sont l'indice probable de la formation de complexes organo-molybdiques.

(1) Gernez, *C. R.*, 1891 et 1892. Le pouvoir rotatoire de la mannite passe de $[\alpha]_D - 0°,25$ à $+ 43°,5$; celui de la sorbite de $- 1°,7$ à $+ 40°,9$, celui de la perséite de $- 1°,2$ à $+ 48°,9$. (Les minima signalés par Gernez étaient respectivement de $+ 36°,4$, $39°,2$ et $19°,7$.)

(2) Gernez, *C. R.*, 1894, t. 119, p. 63.

(3) Rimbach et Weber, *Zeit f. physik. Ch.*, 1905, t. 51, p. 489.

I. Dans tous les cas, la technique des expériences a été la même : dissolution du sucre à chaud, de manière à obtenir d'emblée le pouvoir rotatoire stable en cas de multirotation, et après refroidissement ad lition de molybdate d'ammoniaque en quantité progressivement croissante ; on complétait ensuite à volume constant. Le poids de sucre employé était de 1 gramme, le volume total de la solution était de 30 cc., porté parfois à 15 ou 60 pour étudier l'influence de la concentration. Les déterminations suivantes ont été faites à la température de 12° et avec un molybdate bien pur (1).

Pentoses. — Pour le *xylose*, $[\alpha]_D$ est passé de + 19°,2 à + 32°,5. L'augmentation (74,5 0/0) est du même ordre que celle du *rhamnose* (105 0/0) déjà étudié par Gernez,

Pour l'*arabinose*, au contraire, $[\alpha]_D$ tombe de + 105° à + 84°,9. (Diminution : 19,1 0/0).

Tableau I.

1 gr. sucre + P molybdate.

[V = 30 cc.]

P.	$[\alpha]_D$.		
	Xylose.	Arabinose.	Rhamnose.
0	+ 19°2	+ 105°	+ 9°7
1	32,5	90	17,5
3	33,5	84,9	19,9
6	33,5	»	19,9

Hexoses. — Le *glucose* m'a fourni des chiffres légèrement plus faibles que ceux de Rimbach et Weber, $[\alpha]_D$ passant de + 52°,5 à + 54°,1. (Augmentation : 3 0/0.)

(1) On trouve couramment dans le commerce des échantillons de molybdate d'ammoniaque pour lesquels le rapport $\frac{MoO^3}{NH^3}$ varie dans de larges proportions, allant de la valeur théorique 9,88 à 8,40 et même en deçà. Les pouvoirs rotatoires obtenus avec les différents sucres, en particulier avec le lévulose, peuvent alors varier de plusieurs degrés. Il sera bon, au seuil d'une pareille étude, de vérifier soigneusement le molybdate avec lequel on opérera.

TABLEAU II.

1 gr. glucose + P molybdate.

P.	$[\alpha]_D$.	
	V = 15.	V = 30.
0	+ 52°5	+ 52°5
1	52,9	53,1
3	53,9	53,7
4	53,9	54,1
6	»	54,1

Dans le cas du *galactose*, le pouvoir rotatoire subit une baisse importante et tombe de $[\alpha]_D$ + 82°,5 à la valeur moyenne + 60°. (Diminution 27,2 0/0.)

TABLEAU III.

1 gr. galactose + P molybdate.

P	V = 15 cc.		V = 30 cc.	
	α (l = 2).	$[\alpha]_D$.	α (l = 2).	$[\alpha]_D$.
0	+ 11°04′	+ 82°9	+ 5°25′	+ 81°3
0,5	9,24	70,5	4,40	70
1	8,46	65,8	4,18	64,5
1,5	8,24	63		
2	8,12	61,5	4	60
3	8,12	61,5	3,56	59
4	»	»	3,56	59
6	»	»	3,56	59

Le *sorbose* passe de $[\alpha]_D$ — 43°,2 à — 36°,3. (Diminution 16 0/0.)

TABLEAU IV.

1 gr. sorbose + P molybdate.

[V = 30 cc.]

	α (l = 2).	$[\alpha]_D$.
0	— 2°53′	— 43°2
1	2,25	36,3
3	2,25	36,3

Avec le *lévulose*, la chute du pouvoir rotatoire est profonde, d'autant plus basse que le titre de la solution sucrée est plus faible. C'est ainsi que selon qu'on a affaire à des solutions de lévulose à 1/15, 1/30 ou 1/60, $[\alpha]_D$ tombe de — 90° (valeur moyenne) à — 60°, — 55° ou — 50°.

TABLEAU V.

1 gr. lévulose + P molybdate.

P.	V = 15 cc.		V = 30 cc.		V = 60 cc.	
	α (l = 2).	$[\alpha]_D$.	α (l = 2).	$[\alpha]_D$.	α (l = 2).	$[\alpha]_D$.
0	— 12°06′	— 90°8	— 6°	— 90°	— 2°58′	— 88°8
0,5	9,25	70,7	4,33	68,2	2,15	67,5
1	8,37	64,6	4,14	63,4	2	60
1,5	8,17	62,1				
2	8,10	61,3	3,48	57	1,50	54,9
3	8	60	3,43	55,6	1,43	51,6
4	8	60	3,40	55	1,40	50,1
6	»	»	3,40	55	1,40	50,1

Quant au *mannose*, son pouvoir rotatoire change de signe et passe de $[\alpha]_D$ + 14° à — 20°.

TABLEAU VI.

1 gr. mannose + P molybdate.

[V = 30 cc.]

P.	α (l = 2).	$[\alpha]_D$.
0	+ 0°56′	+ 14°
1	— 0,12	— 3
3	1,10	17,5
6	1,20	20

L'ensemble de ces résultats est représenté graphiquement par les courbes ci-jointes.

SUCRES HYDROLYSABLES. — On a recherché l'action du molybdate d'ammoniaque sur le pouvoir rotatoire des sucres en C^{12} (saccharose, maltose, lactose, tréhalose), des sucres en C^{18} (mélézitose, raffinose), d'un sucre en C^{24} (stachyose), sur celui de l'inuline : elle a été nulle dans tous les cas, quelles que fussent les quantités de sel ammoniacal employé.

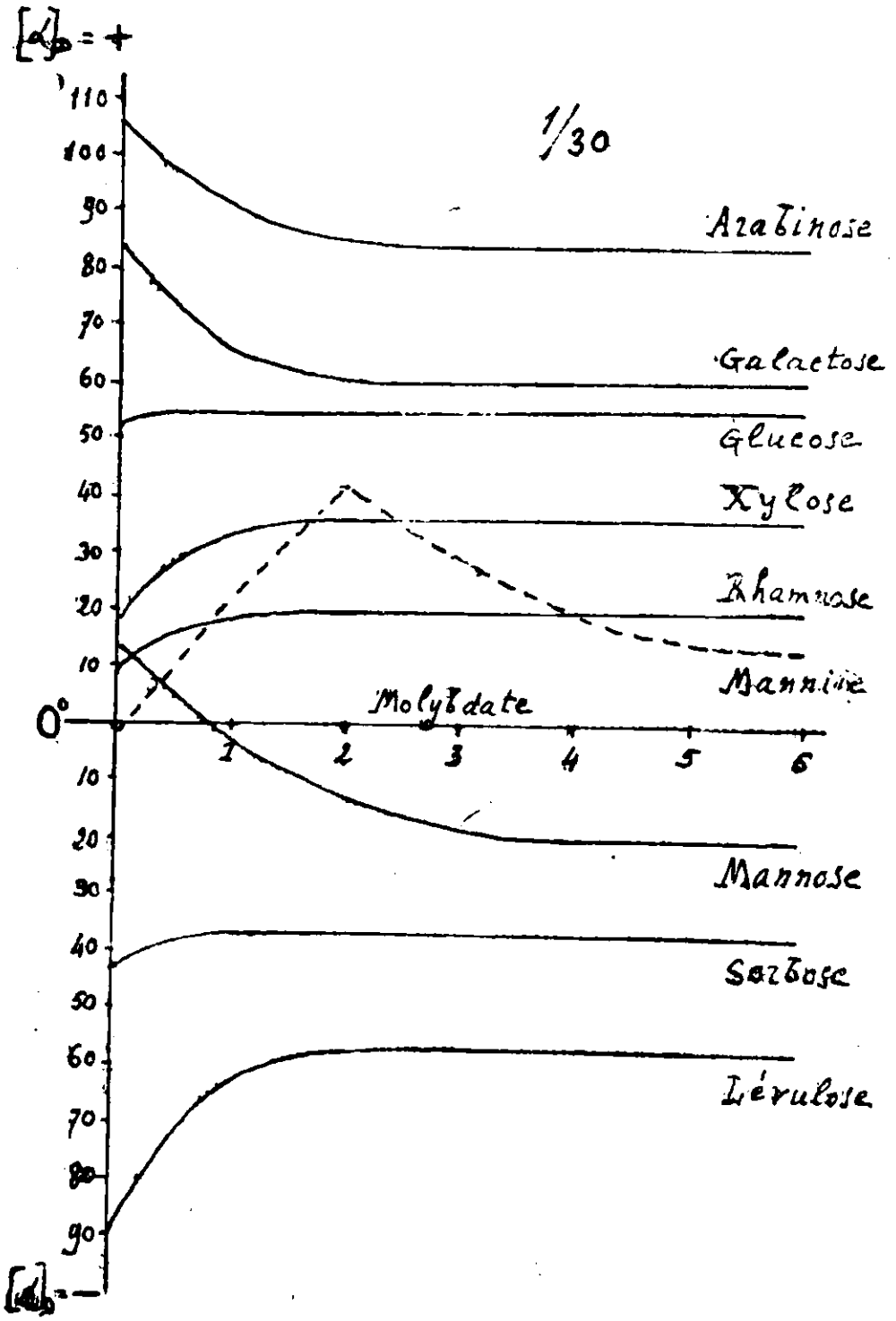
Il en a été de même pour les sucres de la série cyclique : quercite, *l*-inosite.

Influence du temps. — Les solutions de lévulose additionnées de molybdate ne tardent pas, à froid, à se colorer en bleu par réduction du sel. Cette réaction, connue en Allemagne sous le nom de réaction de Pinoff et appliquée par ce chimiste à la caractérisation du lévulose, avait déjà été signalée pour le sucre de canne, en France, par Cotton (1). Il en est de même pour le sorbose. Le galactose, le mannose, la donnent aussi au bout de plusieurs jours, quoique moins énergiquement que le lévulose. Le xylose, l'arabinose, avec de fortes doses de molybdate, la donnent tardivement à leur tour : la réaction est pour ainsi dire négative dans le cas du glucose et du rhamnose.

En même temps on constate pour tous ces monoses une baisse de pouvoir rotatoire et de pouvoir réducteur, rapide et profonde

(1) PINOFF, (*D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 3308. — COTTON, *Rev. intern. Falsific.*, 1897, t. **10**, p. 186. — (Cité par PIERAERTS, *Bull. Soc. Chim.*, 1908 (4), t. **3**, p. 971.)

pour le lévulose, assez marquée pour le galactose, légère pour le glucose. Les chiffres suivants donnent la mesure du phénomène,



les solutions ayant été maintenues un mois et demi à 12°, et étant décolorées avec un peu de charbon avant l'examen polarimétrique (solutions sucrées à 1/15 pour le lévulose et le glucose, à 1/30 pour le galactose).

TABLEAU VII.

1 gr. sucre + P molybdate.

P.	Lévulose.		Galactose.		Glucose.	
	$[\alpha]_D$.	P. R.	$[\alpha]_D$.	P. R.	$[\alpha]_D$.	P. R.
0,5	— 38°	72,5				
1	16,3	66,6	+ 56°2	92,6	+ 19°9	83,5
1,5	8,7	61,9				
2	2,3	60	43,8	81,9		
3	0		40	70,4	40	78,9
4			30	66,6		

On comprend ainsi pourquoi une solution de sucre interverti additionnée de molybdate devient nettement dextrogyre au bout de quelques jours.

II. Dans les données numériques précédentes, on pourra trouver le principe d'une méthode d'évaluation rapide de tel ou tel monose réducteur qui se trouvera mélangé à d'autres sucres déjà connus, réducteurs ou non, et sur lesquels le molybdate n'aura pas d'influence. Les variations du pouvoir rotatoire d'une pareille solution, avant et après addition de molybdate, renseigneront sur le pourcentage du sucre considéré.

Dans le cas du galactose, les résultats seront calculés en prenant pour valeur finale, après addition de molybdate, la valeur moyenne $[\alpha]_D = +60°$. Pour le lévulose avec lequel, selon la dilution, $[\alpha]_D$ varie de $-50°$ à $-60°$, on pourra d'emblée adopter cette dernière valeur.

Voici quelques chiffres obtenus dans différents essais (voir le tableau VIII).

III. Pour expliquer ces changements de pouvoir rotatoire, il est naturel d'invoquer la formation de complexes organo-molybdiques. Les faits suivants viennent à l'appui d'une telle hypothèse.

On sait qu'il est loisible de doser à la phénolphtaléine la partie de l'acide molybdique faiblement engagée dans l'heptamolybdate, sel dont la formule peut s'écrire $4MoO^3(3MoO^3,6NH^3,3H^2O) + 4H^2O$. Or si à un poids donné de molybdate, dissous à volume

constant, on ajoute des poids croissants de l'un des sucres précédemment étudiés et optiquement actifs, on voit une partie des $4MoO^3$ être progressivement saturée par ce sucre : un dosage alcalimétrique, fait après addition de sucre, exige, pour le début de virage à la phtaléine, une quantité d'alcali sensiblement inférieure à celle qui est nécessaire pour neutraliser l'heptamolybdate primitif.

TABLEAU VIII.

		Avant molybdate $[\alpha]_D$ trouvé.	Après molybdate. $[\alpha]_D$. Calculé.	Après molybdate. $[\alpha]_D$. Trouvé.	Après molybdate. Sucre trouvé.
Lactose ($\alpha_D = +54°$)..	gr 1,50				(galactose)
Galactose.....	1,50	+ 68°7	57°	56°8	gr 1,313
V = 30.					
Lactose.....	1				
Glucose.....	0,50				
Galactose.....	0,50	+ 60,1	55,5	55,4	0,457
V = 20.					
Glucose.....	1				(lévulose)
Lévulose.....	1	— 21	— 3	— 4,3	1,047
V = 30.					
Saccharose.....	1				
Glucose.....	0,50				
Lévulose.....	0,50	— 24,1	— 31,7	— 32,5	0,517
V = 20.					

Ainsi soit 6cc,6 NaOH $n/1$, la quantité de soude nécessaire pour neutraliser l'acidité de 1 gramme molybdate dissous dans 40 cc. eau. Il n'en faudra plus que 5cc,7 après addition de 0gr,50 lévulose, que 4cc,9 après addition de 1gr,50 du même sucre, etc. L'expérience montre que c'est avec les sucres dont la variation polarimétrique est la plus forte que la neutralisation de MoO^3 est la plus avancée.

TABLEAU IX.

1 gr. molybdate + S sucre.

[V = 40 cc.]

Glucose.		Rhamnose.		Lévulose.		Galactose.	
S.	NaOH n/1.	S.	NaOH n/1.	S.	NaOH n/1.	S.	NaOH n/1.
gr	cc	gr	cc	gr	cc	gr	cc
0	6,6	0	6,6	0	6,6	0	6,6
0,5	6,6	0,5	6,3	0,5	5,7	0,5	5,2
1	6,6	1	5,9	1	5,3	1	4,5
»	»	1,5	5,9	1,5	4,9	1,5	4

Le virage à la phtaléine est du reste assez fugace et s'efface au bout de peu de temps, exigeant pour se reproduire l'addition de nouvelles quantités d'alcali, preuve que la combinaison organo-molybdique formée se dissocie rapidement et tend à un nouvel équilibre.

IV. Dans l'état actuel de nos connaissances, il serait peut-être prématuré de proposer une formule représentant la composition de pareils complexes. Y a-t-il simple composé d'addition moléculaire entre le sucre et le molybdate? Y a-t-il plutôt combinaison du sucre et de MoO^3 libre? ou y a-t-il place pour un ordre de complexe autre que ceux envisagés jusqu'ici? La difficulté de déterminer rigoureusement la quantité précise de molybdate à ajouter à une molécule de sucre pour vérifier le point exact pour lequel les courbes de pouvoir rotatoire atteignent leur point le plus élevé entache d'une assez forte approximation toute formule qu'on voudrait établir. On ne pourra, semble-t-il, arriver à une certitude plus grande qu'en employant une méthode d'investigation plus sensible que la méthode polarimétrique, ou qu'en isolant à l'état cristallisé un des complexes envisagés.

N° 67. — De l'influence du molybdate d'ammoniaque sur le pouvoir ratatoira de la mannite, par M. Georges TANRET.

(24.6.1921)

On connaît les modifications apportées au pouvoir rotatoire des corps de la série des sucres par l'addition de molybdate acide d'ammoniaque, modifications dont j'ai rappelé quelques-unes et

signalé de nouvelles dans un précédent travail (1) et qui sont vraisemblablement attribuables à la formation de complexes organo-molybdiques.

Dans le but d'isoler un de ces composés, je me suis adressé non pas aux sucres réducteurs, plus ou moins altérables et de cristallisation souvent difficile, mais à un alcool polyatomique stable et relativement peu soluble : la mannite.

I. Gernez, en 1891, a montré que la mannite, très faiblement lévogyre ($[\alpha]_D = -0°,25$) devient fortement dextrogyre sous l'influence de quantités croissantes d'heptamolybdate d'ammoniaque : le pouvoir rotatoire de pareilles solutions atteint un maximum et se met aussitôt à décroître (2). Mes déterminations confirment celles de Gernez. Elles montrent de plus que la valeur de ce maximum est variable selon la richesse en mannite des solutions, passant de $[\alpha]_D + 39°,2$ à $+ 45°$ pour des concentrations de 1/15 à 1/60 : elles montrent aussi que la décroissance ultérieure de pouvoir rotatoire est beaucoup plus profonde qu'elle n'avait été notée jusqu'ici, celui-ci tombant à $[\alpha]_D + 7°,5$ et peut-être même plus bas :

TABLEAU I.

1 gr. mannite + P molybdate.

P.	V = 15 cc.		V = 30 cc.		V = 60 cc.	
	α (l = 2).	$[\alpha]_D$.	α (l = 2).	$[\alpha]_D$.	α (l = 2).	$[\alpha]_D$.
1	2°50′	21°2	1°30′	23°5	0°50′	24°9
1,5	4,15	31,9	»	»	»	»
1,75	4	36,2	»	»	»	»
1,875	5,7	38,1	»	»	»	»
2	5,13	39,2	2,43	40,8	1,30	45
2,125	5,4	38	»	»	»	»
2,25	4,42	35,2	»	»	»	»
2,5	4,15	31,9	»	»	»	»
3	3,37	27	»	»	»	»
4	»	»	1,21	20,2	0,42	21
6	»	»	0,54	13,5	»	»
8	»	»	»	»	0,24	12
12	»	»	»	»	0,15	7,5

(1) G. TANRET, *C. R.*, 1921, t. 172, p. 1363. (Voir aussi le mémoire précédent.)
(2) GERNEZ, *C. R.*, 1891, t. 112, p. 1361.

On voit ainsi que le maximum est exactement atteint lorsqu'à 1 gramme de mannite on a ajouté deux fois son poids de molybdate. Si l'on supposait qu'il s'est formé une combinaison moléculaire entre la mannite et MoO^3 libre de l'heptamolybdate, on serait amené à conclure que ce maximum est atteint lorsqu'à 1 molécule de mannite, on a ajouté $1^{mol},18\ MoO^3$, d'où la formule probable $6C^6H^{14}O^6,7MoO^3$. Si, d'autre part, on s'attachait à l'idée d'un simple composé d'addition, on verrait qu'il faut 1 molécule de mannite pour $\frac{33,9}{100}$ de molécule de molybdate, proportion qui se rapproche sensiblement de la formule $C^6H^{14}O^6,1/3[Mo^7O^{24}Am^6, 4H^2O]$. Aucune de ces deux formules ne parait pourtant rigoureusement satisfaisante.

II. Comme les sucres réducteurs, mais plus complètement encore qu'eux, la mannite est capable de saturer l'acidité due, dans l'heptamolybdate d'ammoniaque, aux $4MoO^3$ faiblement combinés de ce sel. Ainsi, alors que 1 gr. de molybdate dissous dans 40 cc. eau exige l'addition de $6^{cc},6$ NaOH $n/1$ pour être neutralisé à la phénolphtaléine, il ne faut plus, pour arriver au début du virage rosé, que $4^{cc},2$ lorsqu'on a ajouté $0^{gr},25$ de mannite, que 2 cc. lorsqu'on en a mis $0^{gr},50$, etc.

TABLEAU II.

1 gr. molybdate + P mannite.

V = 40 cc.

P.	NaOH $n/1$.	P.	NaOH $n/1$.
gr	cc	gr	cc
0	6,6	1	1,5
0,125	5,5	1,25	1,5
0,25	4,2	1,50	1,4
0,375	3	2	1,4
0,50	2	3	1,4
0,75	1,5	»	»

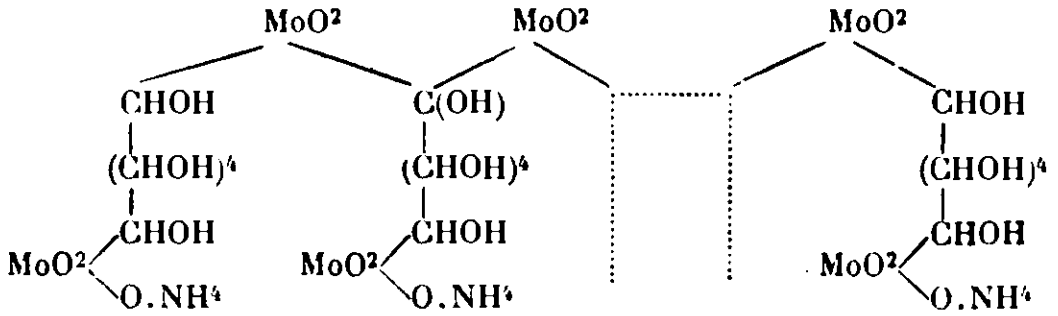
Comme dans le cas des sucres, le virage s'efface du reste assez vite et nécessite ultérieurement, pour se reproduire, l'addition de nouvelles quantités d'alcali. Il semble donc que la combinaison organo-molybdique formée se dissocie rapidement et tend à un nouvel équilibre.

III. Il est aisé d'isoler à l'état cristallisé le complexe répondant au pouvoir rotatoire maximum des solutions de mannite.

Pour cela on fait une solution de 15 gr. mannite et 30 gr. molybdate dans 200 cc. eau. Au bout de peu de temps une abondante cristallisation se produit: on la recueille, lave à l'eau et sèche à l'air. La concentration modérée des eaux-mères fournit de nouveaux cristaux. Rendement : 13 à 15 gr.

Le corps ainsi obtenu est blanc, cristallisé en fines aiguilles soyeuses. Il se dissout à 15° dans 36 parties d'eau, dans 3p,5 à 100°. Sa solubilité augmente en présence de molybdate d'ammoniaque ou de mannite. Son pouvoir rotatoire, pour des solutions variant de 1/20 à 1/60, est constant et égal à $[\alpha]_D + 52°,5$; il ne varie pas après plusieurs cristallisations.

Un examen qualitatif permet d'y déceler, à côté d'acide molybdique, la présence de matière organique et d'ammoniaque. Le dosage rigoureux de MoO^3, de NH^3, de H^2O et du carbone lui assigne la composition $[(13MoO^3.7NH^3.7C^6H^{14}O^6)-6H^2O]+3H^2O$. Celle-ci, qui peut se mettre sous la forme $[6MoO^3(7MoO^2<^{C^6H^{13}O^6}_{ONH^4})-6H^2O]$, Aq, montre que, abstraction faite de 3 molécules d'eau de cristallisation dont le départ se fait sur l'acide sulfurique, il s'agit d'un complexe formé de 7 molécules d'un mannito-molybdate d'ammonium, dont les restes de mannite seraient à nouveau éthérifiés par $6MoO^3$ avec élimination de $6H^2O$. On peut traduire ces résultats par un schéma tel que le suivant, n'attachant naturellement à un pareil mode d'écriture qu'une valeur toute représentative, et laissant libre toute hypothèse sur l'existence de noyaux molybdiques plus ou moins condensés qui peuvent exister dans la molécule réelle :



On a dosé MoO^3 par calcination à la lampe à alcool (Copaux) et reprise de l'oxyde par quelques gouttes de NO^3H. L'ammoniac a été déterminé par la méthode de Schlœsing. Dans le dosage du carbone par combustion à la grille (en faisant précéder l'oxyde de cuivre d'une colonne de cuivre réduit) on obtient en même temps

des chiffres assez satisfaisants pour l'hydrogène total, l'acide molybdique étant fixé par l'alcali du verre et les traces qui sont entraînées à l'entrée de l'ampoule précédant le tube à ponce sulfurique pouvant être facilement détachées avant pesée : l'eau de condensation reste néanmoins acide. Les analyses ont porté sur le corps hydraté séché à l'air, et sur le corps déshydraté sur l'acide sulfurique :

	Corps hydraté.	
	Trouvé.	Calculé.
MoO^3	58,28—58,22	58,30
NH^3	3,65— 3,57	3,70
C	15,35 —15,26	15,69
H total	3,50— 3,66	2,86
H^2O (sur SO^4H^2)	1,80— 2,10	1,68

$0^{gr},700$ ont donné $0^{gr},408$ et $0^{gr},4075$ MoO^3.
1 gr. a donné $0^{gr},0365$ et $0^{gr},357$ NH^3.
$0^{gr},8105$ ont donné $0^{gr},456$ CO^2 et $0^{gr},2555$ H^2O — $0^{gr},8035$ ont donné $0^{gr},4495$ CO^2 et $0^{gr},265$ H^2O.
1 gr. a perdu $0^{gr},018$ et $0^{gr},021$.

	Corps anhydre.	
	Trouvé.	Calculé.
MoO^3	59,36	59,29
NH^3	3,65	3,77
C	15,73	15,96
H	3,48	3,39

$0^{gr},700$ ont donné $0^{gr},4155$ MoO^3.
1 gr. a donné $0^{gr},0365$ NH^3.
$0^{gr},803$ ont donné $0^{gr},463$ CO^2 et $0^{gr},2515$ H^2O.

Ce complexe, acide au tournesol ou à la phtaléine et dont la neutralisation par NaOH est lente et progressive, est remarquable par sa fragilité chimique. Il est inaltérable par l'eau, mais les alcalis dilués le décomposent immédiatement en molybdate neutre et mannite, d'où perte totale du pouvoir rotatoire. D'autre part, les acides minéraux le dédoublent à froid et, selon leur concentration, il s'établit un équilibre [polymolybdate + mannite + complexe] variable selon la masse de l'acide mis en œuvre (1) et entraînant une baisse graduelle du pouvoir rotatoire ainsi que le montrent les

(1) On ne prend pas ici parti pour ou contre l'existence de tel ou tel genre de polymolybdate susceptible d'exister au sein d'une solution acide.

chiffres suivants obtenus en dissolvant 1 gr. de ce corps dans 20 cc. SO^4H^2 de titre progressivement croissant :

	$[\alpha]_D$.
SO^4H^2 à 1 0/0	48°3
— 3	38,3
— 5	30,0
— 10	13,3
— 20	4,2
— 40	2,0

L'acide acétique à 25 0/0 est sans action. On comprend ainsi pourquoi la courbe primitive des pouvoirs rotatoires de la mannite, telle qu'on peut la dresser avec les chiffres de Gernez ou les miens, présente une cassure brusque et comment sa deuxième branche tend vers zéro : un excès d'heptamolybdate mis en présence du complexe étudié agit en effet par son MoO^3 libre et par une série d'équilibres successifs tend vers l'état final [polymolybdate + mannite] dépourvu de pouvoir rotatoire. On comprend encore pourquoi le maximum de pouvoir rotatoire observé dans les solutions de mannite et d'heptamolybdate n'atteint pas celui du complexe cristallisé, puisque dans de telles solutions, ainsi qu'il est facile de le calculer, il y a toujours un excès de MoO^3 libre.

La mannite peut être aisément régénérée de sa combinaison en traitant celle-ci par l'eau de baryte concentrée et tiède. On précipite ainsi MoO^3 à l'état de molybdate de baryum. Après filtration, ébullition pour chasser NH^3, passage à CO^2 pour enlever $Ba(OH)^2$ en excès, l'isolement de la mannite se fait par simple évaporation.

En résumé, la mannite offre ainsi le premier exemple d'un alcool polyatomique capable de donner avec le molybdate acide d'ammoniaque un complexe bien défini, doué de pouvoir rotatoire et isolable par simple cristallisation. Une telle recherche, qui complète celles de Gernez, apparaît, il va sans dire, comme susceptible de généralisation (1).

N° 68. — Sur la phototropie ; par M. Patrick GALLAGHER.

(24.6.1921).

Introduction.

Au cours de ces dernières années on a décrit un certain nombre de substances qui changent de couleur sous l'influence de la

(1) Des expériences préliminaires ont montré que la sorbite fournit, comme la mannite, un composé molybdique peu soluble.

lumière; de telle sorte que la couleur originelle réapparaît facilement à l'obscurité, tandis qu'aucun changement des propriétés n'a pu être constaté. Ces corps se trouvent, pour la plupart, parmi les produits de condensation des aldéhydes avec les amines, et parmi les hydrazones et osazones des aldéhydes. Stobbe (1) a aussi constaté ce phénomène parmi les fulgides, et Mourelo (2) l'a observé dans les systèmes inorganiques.

Caractéristiques des transformations phototropiques.

a) L'action de la lumière produit généralement une nouvelle bande d'absorption vers le côté rouge du spectre. Dans le cas des produits de condensation des aldéhydes avec les amines et des hydrazones, cette nouvelle bande se trouve dans le bleu, tandis que la bande initiale était dans le violet ou dans l'ultra-violet. Il y a ainsi un changement de couleur du blanc ou jaune à l'orangé ou rouge. Dans le cas du chlorhydrate anhydre de quinoquinoléine, la couleur passe du jaune au vert (1).

b) Le changement de couleur a lieu seulement quand la substance est à l'état solide. Si le corps est exposé à la lumière à l'état fondu ou en solution, il n'y a aucun changement de couleur (2).

c) Quand un corps phototropique a été soumis à l'action de la lumière, la couleur originelle réapparaît si la substance est laissée à l'obscurité pendant quelques heures, jours ou semaines, selon le corps employé. La couleur originelle revient plus vite, sinon immédiatement, quand la substance est chauffée légèrement. Puisque la modification du corps qui est stable à la lumière n'existe qu'à l'état solide, on peut préparer la modification originelle directement par fusion ou par recristallisation (3).

d) La transformation d'une modification phototropique en l'autre étant si facile, il est évident qu'aucune différence chimique n'a été constatée entre elles. Les propriétés physiques, comme le point de fusion, les rapports axials des cristaux (4) et la chaleur de

(1) Stobbe, *Ann. Chem.*, 1899, t. **305**, p. 171.

(2) Mourelo, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 122-125; 1915, t. **161**, p. 172-175.

(3) Markwald, *Zeit. physik. Ch.*, 1899, t. **30**, p. 140.

(4) Foresti, *Atti r. Accad. Linc.*, 1914 (5), t. **24**, p. 270 a observé que di-2-hydroxyphénanthryl-10-amine est phototropique en solution.

(5) Senier, Shepheard et Clarke, *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 1950, ont constaté que salicylidène-β-naphtylamine cristallise dans les deux formes de ses solutions.

(6) Wiegert, *Zeit. Elect. Ch.*, 1918, t. **24**, p. 222.

combustion (1) restent identiques. Dans un prochain mémoire sur une étude photoélectrique de corps phototropiques, il y aura quelques observations à faire sur ce sujet.

Explications de la phototropie. — Les explications de la phototropie déjà proposées sont les suivantes :

a) Polymorphisme;

b) La formation de stéréoisomères (2);

c) La formation d'agrégats moléculaires physiques (3) ou la polymérisation chimique (4);

d) Changements intramoléculaires (5).

Une étude de ce sujet m'a conduit à mettre en doute la vraisemblance des explications citées. Aucun changement de forme cristalline n'a été observé. Il arrive souvent que lorsqu'un corps phototropique existe sous forme de plusieurs modifications polymorphiques, chacune de ces modifications est phototropique. Lockemann et Lucius (6) ont décrit trois modifications polymorphiques de la phénylhydrazone de l'aldéhyde salicylique, et toutes les trois sont phototropiques, quoiqu'à un degré différent. Ordinairement, une différence importante entre l'absorption sélective des modifications stéréoisomériques d'un corps n'a pas été observée. Hartley et Dobbie (7) ont trouvé identiques les absorptions des benzaldoximes stéréoisomériques, tandis que les modifications stéréoisomériques de l'osazone de l'aldéhyde anisique et celles de l'osazone de l'aldéhyde cuminique sont toutes phototropiques (8). Il est peu probable qu'il y ait formation d'agrégats moléculaires. Padoa et Zazzaroni (9), par l'application des lois usuelles de cinétique chimique aux réactions qu'ils supposaient se passer dans des solides, ont conclu que la coloration était produite par une polymérisation, et la décoloration par une dépolymérisation; mais il a été constaté, en même temps, que les solvants, qui ordinairement produisent des agrégats moléculaires, donnent des solutions qui sont moins colorées que celles fournies par les solvants dissociants (10).

(1) Padoa et Foresti, *Atti r. Accad. Linc.*, 1914 (5), t. **23**, p. 95.
(2) Stobbe, *loc. cit.*
(3) Senier et Shepheard, *Chem. Soc.*, 1909, t. **95**, p. 1944.
(4) Padoa et Zazzaroni, *Atti r. Accad. Linc.*, 1915 (5), t. **24**, p. 828.
(5) Chattaway, *Chem. Soc.*, 1906, t. **89**, p. 462. — Graziani et Bovini, *Atti r. Accad. Linc.*, 1913 (5), t. **22**, p. 32.
(6) Lockemann et Lucius, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 1012.
(7) Hartley et Dobbie, *Chem. Soc.*, 1900, t. **77**, p. 599.
(8) Biltz, *Zeit. physik. Ch.*, 1899, t. 30, p. 527.
(9) Padoa et Zazzaroni, *loc. cit.*
(10) Senier et Shepheard, *loc. cit.*

L'hypothèse du changement intramoléculaire et la question des relations entre la phototropie et la constitution chimique sont traitées expérimentalement plus loin.

LA PHOTOTROPIE ET LA CONSTITUTION CHIMIQUE.

L'hypothèse du changement moléculaire.

Quelques personnes qui se sont occupées de la phototropie ont attribué les changements de couleur à des causes purement chimiques. Chattaway (1) a essayé d'expliquer la phototropie de la phénylhydrazone de la benzaldéhyde par le déplacement de l'atome d'hydrogène hydrazinique, comme dans la formule :

$$C^6H^5.CH=N.NH.C^6H^5 \rightleftarrows C^6H^5.CH^2.N=N.C^6H^5$$

Cette explication, si vraisemblable au point de vue chimique, a été examinée spécialement dans mes recherches. Baly et Tuck (2) ont examiné la question en faisant une étude spectroscopique, sans arriver à une conclusion définitive.

Il est évident que si la modification rouge de la phénylhydrazone de la benzaldéhyde a la configuration azo, les réactions en solution qui doivent, normalement, produire cette configuration, doivent, en pratique, donner l'hydrazone. Cette question a été réglée par Thiele (3), qui, par oxydation de la *s*-phénylbenzylhydrazine au moyen du peroxyde d'hydrogène ammoniacale, a obtenu un corps qui correspond à la *s*-phénylbenzyldiazine, $C^6H^5.CH^2.N=N.C^6H^5$. Il décrit son produit comme une huile jaune qui est entraiuable à la vapeur d'eau et qui donne la *s*-phénylbenzylhydrazine par réduction avec l'amalgame d'aluminium. Le composé de Thiele, pourtant, se transforme lentement en benzaldéhyde-phénylhydrazoue à la température ordinaire, et plus rapidement à 200°.

Dans mon étude sur cette question j'ai essayé la préparation de la *s*-phénylbenzyldiazine par la condensation de la benzylamine avec le nitrosobenzène. Comme produit, j'ai obtenu une huile rouge qui semble différer du corps décrit par Thiele. Ce composé n'est pas entrainable par la vapeur d'eau, et je n'ai pas constaté une transformation en benzaldéhyde-phénylhydrazone. Pourtant, par réduction avec le zinc et la soude caustique alcoolique, il donne

(1) CHATTAWAY, *loc. cit.*

(2) BALY et TUCK, *Chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 982.

(3) THIELE, *Ann. Chem.*, 1910, t. 376, p. 267.

un corps dont le point de fusion correspond avec celui de la *s*-phénylbenzylhydrazine. Il est d'ailleurs possible que chacun de ces corps soit un isomère stéréochimique de la formule $C^6H^5.CH^2.N=N.C^6H^5$.

Préparation de la s-phénylbenzyldiazine :

$C^6H^5.CH^2.N=N.C^6H^5$

A 10 gr. de benzylamine placés dans un ballon, on ajoute une solution contenant 10 gr. de nitrosobenzène dissous dans le minimum d'alcool. L'air du ballon était remplacé par de l'hydrogène et le mélange était laissé à l'abri de la lumière. Au bout de quelques jours la couleur de la solution était rouge opaque. Après six semaines, en chassant l'alcool, on obtenait une huile rouge. Elle était purifiée par entraînement à la vapeur d'eau, pour enlever le nitrosobenzène qui n'avait pas été condensé. L'entraînement terminé, on ajoutait une certaine quantité de chloroforme et la solution chloroformique était ensuite épuisée à l'eau. Le résidu de l'évaporation du chloroforme était chauffé dans une étuve pendant une heure. Il était finalement conservé dans le vide pendant une semaine.

Analyse. — Subst. 0gr,2244; H^2O, 0gr,1238; CO^2, 0gr,6540. — H 0/0, 5.99; C 0/0, 79.49 (Calc. H 0/0, 6.12; C 0/0, 79.59).

La *s*-phénylbenzyldiazine est insoluble dans l'eau; elle est miscible à l'alcool en toutes proportions. Par ébullition de cette solution pendant deux jours, on n'a observé aucune altération. Ni le corps lui-même, ni sa solution alcoolique ne semblent être influencés par la lumière. Le poids moléculaire déterminé par ébullioscopie dans l'alcool était normal.

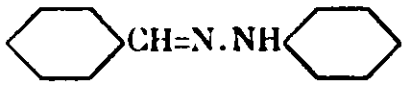
Réduction de la s-phénylbenzyldiazine.

Quelques grammes de la substance étaient réduits en chauffant au bain-marie avec la quantité théorique de zinc en poudre et un excès de soude caustique. Au bout de deux heures la solution était incolore. Après filtration, on faisait cristalliser le produit dans un atmosphère d'hydrogène. On obtint ainsi une certaine quantité de longues aiguilles. P. F. 35-36° (La *s*-phénylbenzylhydrazine obtenue par réduction de la phénylhydrazone de benzaldéhyde avec amalgame de sodium fond à 35°).

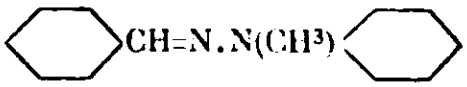
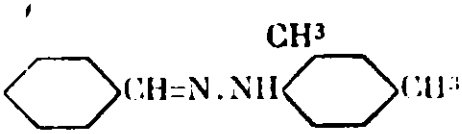
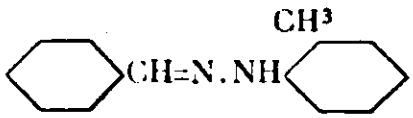
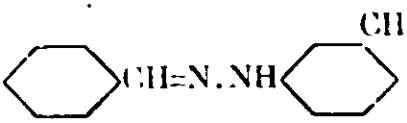
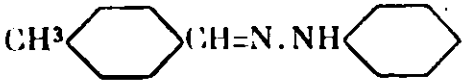
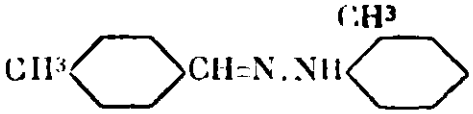
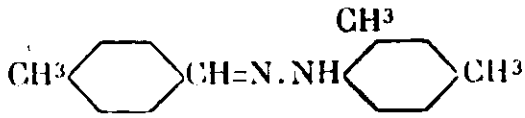
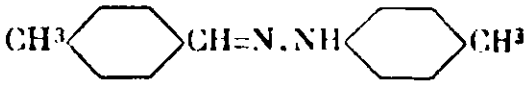
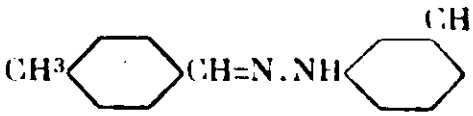
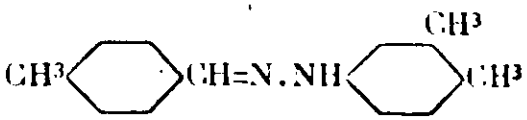
Dans une étude des hydrazones en général, Graziani et Bovini (1) ont attribué le changement de couleur à la migration

(1) Graziani et Bovini, *loc. cit.*

de l'atome d'hydrogène hydrazinique à la position ortho du noyau hydrazinique. Comme l'indique la table suivante, la destruction de la phototropie d'un corps par le remplacement d'un atome d'hydrogène par un autre atome ou groupe n'indique point une influence directe de cet atome d'hydrogène dans le mécanisme du phénomène.



Phototropique.

Phototropique.	*Non-phototropique.*
	
	
	
	
	
	
	

La phototropie des salicylidène-amines.

La phototropie des produits de condensation des aldéhydes avec les amines a été très soigneusement étudiée par Senier et ses collaborateurs (1). Parmi les corps cités dans ses recherches,

(1) Senier et Shepheard, *Chem. Soc.*, 1909, t. 95, p. 441, 1913. — Senier et Clarke, *Chem. Soc.*, 1911, t. 99, p. 2081. — Senier, Shepheard et Clarke, *Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 1950. — Senier et Forster, *Chem. Soc.*, 1914, t. 105, p. 2462; 1915, t. 107, p. 1168. — Senier et Gallagher, *Chem. Soc.*, 1918, t. 113, p. 28.

seulement les composés qui contiennent le noyau salicylique semblent être capables de donner le changement réversible de couleur que nous étudions ici. Sauf dans un seul cas (2-hydroxy-3-méthoxybenzylidène-*p*-xylidène) la substitution dans le noyau salicylique détruit la phototropie. Pour mieux étudier cette question au point de vue de la relation entre la phototropie et la constitution chimique, j'ai étudié, dans ces recherches, plusieurs autres salicylidène-amines. Parmi la soixantaine de composés de ce type déjà examinés dans les travaux cités (1) ou préparés au cours de ces recherches, seize seulement sont phototropiques; mais en comparant les composés phototropiques avec ceux qui ne le sont pas, on a une table rappelant celle donnée plus haut pour les hydrazones. On ne peut constater rien de spécial, dans les formules des composés phototropiques, qui puisse expliquer l'absence de ce phénomène chez plusieurs autres substances du même type.

Dans l'examen des salicylidène-amines décrites ici, une lampe à mercure fut employée comme source de lumière. Elles furent toutes exposées, à la température ordinaire et à celle de la neige carbonique, aux radiations de la lampe. Les composés étaient aussi examinés au point de vue de la thermotropie (ou changement réversible de couleur avec la température). Dans tous les cas le phénomène de thermotropie fut observé, quoiqu'à un degré variable pour les différents corps. La salicylidène-*p*-nitroaniline était la plus thermotropique. A — 70° sa couleur était jaune-pâle; aux environs du point de fusion, elle était rouge intense.

La préparation de tous ces corps fut effectuée en opérant la condensation en milieu alcoolique. Dans presque tous les cas la condensation s'effectua facilement, sans qu'il fut nécessaire de chauffer beaucoup. Les corps décrits sont presque tous très solubles dans les solvants communs. Les solutions dans l'acide acétique, dans l'alcool et dans le chloroforme étaient presque toujours plus colorées que celles dans l'éther, le benzène ou le pétrole.

Partie expérimentale.

Salicylidène-nitro-ψ-cumidine

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H(CH^3)^3.NO^2$

Ce composé se présente sous forme d'aiguilles jaune pâle. Il n'est pas phototropique. P. F. 120°.

Analyse. — Subst. 0gr,2266; N, 19cc,2 (hum) à 762 mm. et 15°. — N 0/0, 9.99 (Calc. N 0/0, 9.86).

Salicylidène-α-chloro-β-naphtylamine

$OH.C^6H^4.CH=N.C^{10}H^6Cl$

Ce corps fond à 156°. Il semble être légèrement phototropique à la température ordinaire, mais en l'exposant à — 70° le changement de couleur n'est pas augmenté.

Analyse. — Subst. 0gr,1732; N, 7cc,7 (hum.) à 755 mm. et 15°. — N 0/0, 5.19 (Calc. N 0/0, 4.97).

Salicylidène-o-amino-acide-cinnamique

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H^4.CH=CH.COOH$

Ce corps forme des aiguilles jaune pâle P. F. 231°. Il est phototropique. Le changement de couleur est très faible à la température ordinaire. Lorsqu'il est refroidi jusqu'à — 70° il devient incolore. Si on l'expose à la lumière de la lampe à mercure à cette température, la couleur devient jaune orangé. En revenant à la température ordinaire sa couleur initiale réapparaît en quelques minutes.

Analyse. — Subst. 0gr,1604; N, 7cc,3 (hum.) à 765 mm. et 15°. — N 0/0, 5.39 (Calc. N 0/0, 5.24).

Salicylidène-p-phénétidine

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H^4.OC^2H^5$

Ce corps forme des plaques ou aiguilles verdâtres selon les conditions de cristallisation. P. F. 94°. A la lumière, aucun changement de couleur n'a été constaté.

Analyse. — Subst. 0gr,2540; N, 12cc,8 (hum.) à 758 mm. et 13°. — N 0/0, 5.96 (Calc. N 0/0, 5.81).

Salicylidène-p-amino-benzaldéhyde

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H^4.CHO$

Le *p*-aminobenzaldéhyde employé dans cette préparation était produit amorphe polymérisé. Il était chauffé pendant trois heures, à reflux, avec l'aldéhyde salicylique dissous dans l'alcool. Le produit fond à 99°. Il n'est pas phototropique.

Analyse. — Subst. 0gr,1124; N, 5cc,7 (hum.) à 767 mm. et 9°. — N 0/0, 6.17 (Calc. N 0/0, 6.22).

Salicylidène-p-amino-azo-benzène

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H^4.N=N.C^6H^5$

Ce produit était d'une couleur brique. Il n'est pas phototropique. P. F. 156°.

Analyse. — Subst. 0gr,1336 ; N, 15cc,7 (hum.) à 760 mm. et 14°. — N 0/0, 13.88 (Calc. N 0/0, 13.95).

Disalicylidène-2.4-diamino-azo-benzène

$(OH.C^6H^4.CH=N)^2.C^6H^3.N=N.C^6H^5$

Ce corps n'est pas phototropique. P. F. 150°.

Analyse. — Subst. 0gr,1752 ; N, 19cc,6 (hum.) à 752 mm. et 12°. — N 0/0, 13.21 (Calc. N 0/0, 13.33).

Les éthers méthylique et éthylique de l'acide salicylidène p-amino-benzoïque.

Les échantillons préparés présentent les mêmes propriétés que ceux décrits par Manchot et Furlong (1). L'éther éthylique est phototropique, mais l'éther méthylique n'est pas influencé par la lumière.

Les salicylidène-nitro-toluidines

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H^3.CH^3.NO^2$

Salicylidène-1:2:4-nitro-toluidine. — Ce composé forme des aiguilles d'un jaune pâle. P. F. 129°. Il est très thermotropique, les cristaux étant orangés à 110°. Aucune indication de phototropie n'a été constatée.

Analyse. — Subst. 0gr,1690 ; N, 16cc,0 (hum.) à 751 mm. et 16°. — N 0/0, 11.01 (Calc. N 0/0, 10.93).

Salicylidène-1:3:6-nitro-toluidine. — Ce produit se présente sous la forme d'aiguilles fondant à 125°. Sa couleur ne change pas sous l'action de la lumière.

Analyse. — Subst. 0gr,1150 ; N, 10cc,1 (hum.) à 765 mm. et 4°. — N 0/0, 10.88 (Calc. N 0/0, 10.93).

Salicylidène-1:4:2-nitro-toluidine. — Ce corps devient plus jaune sous l'influence de la lumière, mais ce changement ne

(1) Manchot et Furlong, *D. ch. G.*, 1908, t. 42, p. 3030, 4383.

semble pas être réversible. La substance est très thermotropique. P. F. 112°.

Analyse. — Subst. 0gr,1402; N, 14cc,8 (hum.) à 758 mm. et 17°. — N 0/0, 11.00 (Calc. N 0/0, 10.93).

Disalicylidène-p²-diamino-m²-diméthyl-diphényl
(*Disalicylidène-tolilidine*)

$(OH.C^6H^4,CH=N.C^6H^3.CH^3)^2$

Ce corps fond à 203°. Il est notablement thermotropique, mais pas phototropique.

Analyse. — Subst. 0gr,2336; N, 13cc,4 (hum.) à 768 mm. et 14°. — N 0/0, 6.74 (Calc. N 0/0, 6.66).

Monosalicylidène-1:2-naphtalène-diamine

$OH.C^6H^4.CH=N.C^{10}H^6.NH^2$

Ce produit forme des plaques jaunes. La quantité préparée n'était pas suffisante pour qu'on put déterminer si l'aldéhyde avait réagi en α ou en β. Cette substance ne semble pas être influencée par la lumière. Elle fond à 162°.

Analyse. — Subst. 0gr,1624; N, 15cc,5 (hum.) à 738 mm. et 17°. — N 0/0, 10.80 (Calc. N 0/0, 10.64).

Disalicylidène-naphtalène-diamines

$(OH.C^6H^4.CH=N)^2.C^{10}H^6$

Les corps de cette formule étudiés n'étaient pas phototropiques.

Disalicylidène-1:2-naphtalène-diamine fond à 213°.

Analyse. — Subst. 0gr,1378; N, 9cc,3 (hum.) à 770 mm. et 18°. — N 0/0, 7.79 (Calc. N 0/0, 7.65).

Disalicylidène-1:4-naphtalène-diamine fond à 142°.

Analyse. — Subst. 0gr,1574; N, 10cc,0 (hum.) à 752 mm. et 12°. — N 0/0, 7.59 (Calc. N 0/0, 7.65).

Disalicylidène-1:5-naphtalène-diamine se présente sous forme d'aiguilles jaunes. P. F. 220°.

Analyse. — Subst. 0gr,0972; N, 6cc,4 (hum.) à 746 mm. et 14°. — N 0/0, 7.63 (Calc. N 0/0, 7.65).

Disalicylidène-1:8-naphtalène-diamine forme des aiguilles jaune vert. P. F. 199°.

Analyse. — Subst. 0gr,1988; N, 18cc,1 (hum.) à 767 mm. et 15°. — N 0/0, 7.83 (Calc. N 0/0, 7.65).

Disalicylidène-2:7-naphtalène-diamine forme des plaques jaunes qui fondent à 203°.

Analyse. — Subst. 0gr,1142; N, 7cc,8 (hum.) à 738 mm. et 16°. — N 0/0, 7.76 (Calc. N 0/0, 7.65).

Monosalicylidène-o-phénylène-diamine

$$OH.C^6H^4.CH{=}N.C^6H^4.NH^2.$$

Pour obtenir le mono-dérivé de l'ortho-phénylène-diamine on doit effectuer la condensation en l'absence d'un excès d'aldéhyde salicylique. Avec les méta et para diamines il se forme dans ces conditions, non pas les dérivés mono-salicylidènes mais les dérivés disalicylidènes. La monosalicylidène-*o*-phénylène-diamine est transformée en une masse résineuse par l'action de la chaleur. Par conséquent, la purification était effectuée en chauffant le moins possible. Elle fond à 90°.

Ce composé est très phototropique aux basses températures. Sous l'influence de la lumière à la température de la neige carbonique, les cristaux passent rapidement du jaune à l'orangé. En les laissant ensuite à la température ordinaire pendant quelques minutes ils reprennent leur couleur originaire. A la température ordinaire la substance ne semble pas être influencée par la lumière.

Analyse. — Subst. 0gr,1620; N, 18cc,2 (hum.) à 752 mm. et 15°. — N 0/0, 13.09 (Calc. N 0/0, 13.21).

Produits de la condensation de monosalicylidène-o-phénylène-diamine avec les aldéhydes aromatiques.

Il est à noter que quoique le dérivé mono-salicylique de l'ortho-phénylène-diamine soit phototropique, Senier et Shepheard (1) ont constaté l'absence de ce phénomène dans le dérivé di-salicylique. Les résultats d'un examen de quelques produits de condensation de mono-salicylidène-*o*-phénylène-diamine avec quelques aldéhydes sont donnés ici. Dans aucun cas la phototropie n'a été observée.

(1) Senier et Shepheard, *loc. cit.*

Quand une molécule d'une ortho-diamine se combine avec deux molécules d'aldéhyde, Ladenburg (1) et Hinsberger (2) ont constaté la formation de bases stables nommées aldéhydines. Ces corps proviennent des composés aldéhyde-amines ordinaires par changement intramoléculaire. Dans les condensations citées plus bas j'ai essayé d'éviter de trop chauffer. Les produits obtenus ont les caractères des corps aldéhyde-amine simples, mais il se peut que l'absence générale de phototropie s'explique par un mode de combinaison plus compliqué, comme celui qu'a indiqué Hinsberger (2), par exemple. En tous cas, les substances deviennent résineuses quand on les chauffe pendant quelques temps, même en solution.

Salicylidène-benzylidène-o-phénylène-diamine

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H^4.N=CH.C^6H^5$

Ce produit forme des cristaux jaune pâle. P. F. 244°. Les cristaux deviennent plus pâles si on les chauffe jusqu'à 200°, mais ce changement de couleur n'est pas réversible.

Analyse. — Subst. 0gr,1964; N, 16cc,1 (hum.) à 752 mm. et 16°. — N 0/0, 9.49 (Calc. N 0/0, 9.33).

Salicylidène-m-tolylidène-o-phénylène-diamine

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H^4.N=CH.C^6H^4.CH^3$

Ce corps fond à 238°. Sa couleur à la température ordinaire est jaune; à 200° elle est orangée.

Analyse. — Subst. 0gr,2031; N, 15cc,6 (hum.) à 757 mm. et 15°. — N 0/0, 8.97 (Calc. N 0/0, 8.91).

Salicylidène-p-tolylidène-o-phénylène-diamine

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H^4.N=CH.C^6H^4.CH^3$

Ce produit fond à 135°.

Analyse. — Subst. 0gr,1716; N, 12cc,6 (hum.) à 760 mm. et 12°. — N 0/0, 8.71 (Calc. N 0/0, 8.91).

(1) Ladenburg, *D. ch. G.*, 1879, t. 11, p. 1648. — Ladenburg et Rugheimer, *D. ch. G.*, 1879, t. 11, p. 1756. — Ladenburg et Engelbrecht, *D. ch. G.*, 1879, t. 11, p. 1661.

(2) Hinsberger, *D. ch. G.*, 1886, t. 19, p. 2025.

Salicylidène-anisylidène-o-phénylène-diamine

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H^4.N=CH.C^6H^4.OCH^3$

Ce produit semble être légèrement phototropique à — 70°. Il fond à 130°.

Analyse. — Subst. 0gr,2022; N, 12cc,5 (hum.) à 761 mm. et 11°. — N 0/0, 8.40 (Calc. N 0/0, 8.48).

Salicylidène-pipéronylidène-o-phénylène-diamine

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H^4.N=CH.C^6H^3=O^2CH^2$

Ce composé est très thermotropique. Sa couleur est jaune à la température ordinaire; à 100° elle est orangée. Il fond à 140°.

Analyse. — Subst. 0gr,1784; N, 12cc,4 (hum.) à 762 mm. et 12°. — N 0/0, 8.30 (Calc. N 0/0, 8.14).

Salicylidène-m-méthoxysalicylidène-o-phénylène-diamine

$OH.C^6H^4.CH=N.C^6H^4.N=CH.C^6H^4.OCH^3$

Dans ce cas la condensation était effectuée dans un mélange de chloroforme (2 parties) et d'alcool (1 partie). Des cristaux orangés se déposèrent. P. F. 125°.

Analyse. — Subst. 0gr,1390; N, 9cc,6 (hum.) à 760 mm. et 12°. — N 0/0, 8.22 (Calc. N 0/0, 8.09).

Salicylidène-m-nitro-aniline (1), *salicylidène-p-nitroaniline* (2), *l'acide salicylidène-o-aminobenzoïque* (3), *l'acide salicylidène-m-amino-benzoïque* (4) et la *salicylidène-benzidine* (5) étaient déja préparés. Je les ai examinés au point de vue phototropique, mais dans aucun cas ce phénomène n'a été constaté. Ils sont tous thermotropiques.

Conclusion.

Cette étude n'a indiqué aucune relation directe entre la phototropie et la constitution chimique. De plus, nous ne semblons pas

(1) Pope, *Chem. Soc.*, 1918, t. **93**, p. 536.

(2) Haarmann, *D. ch. G.*, 1873, t. **6**, p. 339 et Pope, *Chem. Soc.*, 1908, t. **93**, p. 533.

(3) Pawlewski, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p 595.

(4) Schiff, *Ann. Chem.*, 1881, t. **210**, p. 116.

(5) Schiff et Vanni, *Ann. Chem.*, 1895, t. **285**, p. 375.

être autorisés à attribuer les changements de couleur à des altérations purement chimiques dans la molécule. Une étude du sujet au point de vue physique a été entreprise et les résultats en seront publiés prochainement.

N° 69. — Sur le tétraiodure de tellure; par M. A. DAMIENS.

(7.6.1921).

Berzélius a obtenu pour la première fois le tétraiodure de tellure, en faisant réagir l'iode et le tellure finement pulvérisés et placés sous peu d'eau. Menke (1) l'a préparé par fusion des éléments en proportions théoriques, Wright par fusion du tellure avec un léger excès d'iode, éliminé ensuite par un courant d'air à 100°. D'autres méthodes furent aussi utilisées : action de l'acide iodhydrique sur l'acide tellureux (Berzélius), ou sur l'acide tellurique (Guibier et Flury) décomposition de l'iodhydrate $TeI^4.HI.8H^2O$ (Metzner, Jaeger et Menke).

Nous avons constaté que le tétraiodure est dissocié bien avant sa fusion : sa préparation par fusion des deux éléments en proportions théoriques ne peut donner un produit sans excès de tellure. En opérant comme l'indique Wright, avec léger excès d'iode, on ne peut enlever complètement celui ci par un courant d'air à 100°. D'autre part, les procédés qui conduisent à obtenir le tétraiodure en présence de l'eau ne peuvent donner un produit pur, car le tétraiodure est hydrolysable. Si l'on opère en présence d'un excès d'acide iodhydrique, celui-ci se décompose en partie lorsque l'on veut l'éliminer, et il laisse un produit souillé d'iode difficile à purifier parfaitement. Le passage par l'iodhydrate, corps très hygroscopique, ne paraît pas non plus avantageux, à cause de la manipulation difficile de ce corps et de sa décomposition délicate.

Nous avons pu obtenir le tétraiodure de tellure par deux méthodes nouvelles :

1° L'étude thermique du système iode-tellure (2) nous a montré que le tétraiodure est presque complètement insoluble dans l'iode liquide, et qu'il ne se forme pas entre ces deux corps de solution solide. En faisant réagir l'iode en excès sur du tellure finement pulvérisé, et laissant refroidir le mélange très lentement, on obtient

(1) MENKE, *Zeit. anorg. Ch.*, 1912, t. 77, p. 282.
(2) A. DAMIENS, *Bull. Soc. ch.*, t. 29, p. 512.

une masse constituée par des cristaux de tétraiodure, liés par des cristaux d'iode. Cette masse, concassée, est soumise, dans un extracteur spécial (1), à un épuisement méthodique par le tétrachlorure de carbone fréquemment renouvelé. Le résidu est constitué par du tétraiodure présentant à l'analyse une composition très voisine de la théorie : (Iode 0/0 : 79,53, 79,81, 80,15, 80,07, 80,10).

En réalité, si l'on pulvérise très finement ces cristaux, la poudre obtenue cède encore des traces d'iode libre au tétrachlorure (environ 1/100.000 du TeI^4 mis en jeu).

2° L'étude de la vaporisation du système iode-tellure nous a conduit d'autre part à isoler un produit répondant très exactement à la formule TeI^4. Les cristaux de tétraiodure se déposent à 100° environ, aux dépens d'une vapeur renfermant un excès d'iode, qui, lui, ne se dépose pas à cette température, et qui, de plus, comme nous l'avons montré antérieurement, ne donne pas de solution solide avec le tétraiodure. Finement pulvérisés, ces cristaux ne cèdent pas d'iode au tétrachlorure de carbone.

Les conditions donnant les meilleurs résultats sont réalisées en chauffant dans des tubes scellés à 150°-160° pendant plusieurs heures le tétraiodure obtenu par notre premier procédé décrit. On réalise ainsi une purification qui fournit 30 gr. de produit purifié pour 100 gr. de produit initial. En chauffant plus haut, l'opération est plus rapide, mais le rendement en tétraiodure pur diminue.

Analyse. — L'analyse du tétraiodure de tellure est délicate.

A. *Dosage de l'iode.* — Le corps est dissous dans la potasse pure, et la solution est diluée à 250 cc. On neutralise sensiblement par l'acide nitrique puis, en se servant comme indicateur de l'oxyde tellureux contenu dans la solution (il précipite d'abord, puis se dissout à l'état de sel), on ajoute un excès de nitrate d'argent, puis acidule par 25 cc. d'acide nitrique quadrihydraté. On porte à l'ébullition sans maintenir celle-ci, et abandonne au repos.

Le précipité d'iodure d'argent est pesé.

Nous avons reconnu la nécessité de faire la précipitation en milieu très acide, pour éviter que le précipité argentique entraine avec lui du tellure, ce qui se produit, dans la proportion de 2 à 3 0/0, en milieu peu acide.

B. *Dosage du tellure.* — Le tellure est pesé, à l'état de sulfate basique, selon la méthode de Metzner. Dans un creuset de platine,

(1) Kumagawa et Suto, *Bioch. chem. Zeitsch.*, 1908, t. 8, p. 220.

on fait agir sur le tétraiodure de l'acide sulfurique très pur, en élevant progressivement la température jusqu'à l'élimination complète de l'acide.

La seule différence de notre mode opératoire et de celui de Metzner, appliqué par lui au tellure, réside dans le choix de la température de chauffage. Cet auteur indique que le sulfate basique est stable jusque 450°, tandis que nous avons constaté que dès 320°, sa dissociation, quoique très faible, est déjà sensible.

Les chiffres suivants ont été obtenus dans l'analyse du tétraiodure obtenu par vaporisation.

	Iode 0/0.	Tellure 0/0.	
Théorie.....	79,93	20,07	(poids atomique : I = 126,92 Te = 127,5)
Trouvé : I.....	80,12		échantillon moyen de 5 opérations.
II.....	79,76		
III....		20,14	
IV....		19,85	échantillon provenant d'une opération.
V.....	79,77	19,84	échantillon provenant d'une opération.

Propriétés physiques. — Obtenu par fusion, le tétraiodure se présente en petits cristaux noirs brillants; par sublimation, en lamelles foliacées ayant l'aspect et la couleur du graphite. Ces lamelles peuvent atteindre 4 à 5 millimètres de longueur. Il ne fond pas sous la pression ordinaire, sans se décomposer. La fusion en tube scellé a été observée à 280°. La densité (1) a été prise à 15°, dans le tétrachlorure de carbone : trouvé 5,05 (moyenne de trois déterminations). Le tétraiodure est volatil et dissociable un peu au-dessus de 100°; la vapeur émise renferme toujours un excès d'iode, correspondant à une dissociation. De plus, comme nous l'avons montré antérieurement, par élévation de température, la dissociation croît plus vite que la sublimation.

Il est peu soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acétate d'amyle, insoluble dans l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

Propriétés chimiques. — La facile dissociation du tétraiodure limite aux basses températures les actions chimiques à envisager :

(1) JAEGER et MENKE ont seuls, à notre connaissance, donné quelques constantes physiques de leur produit. Comme point de fusion, ils donnent d'abord 259°, pour reconnaître ensuite que cette mesure ne peut être faite en vase ouvert. Comme densité, ils indiquent 8,103 ?. Leur produit, dont ils ne donnent aucune analyse, ne pouvait qu'être très impur.

au-dessus de 100°, le corps réagit comme un mélange d'iode et de tellure.

L'hydrogène est sans action sensible jusqu'à 150°.

Le brome et le chlore l'attaquent rapidement à froid pour déplacer l'iode.

L'eau froide l'attaque lentement, l'eau chaude plus vite, en donnant de l'acide iodhydrique qui se dissocie bientôt et libère de l'iode.

L'air humide est sans action sur le tétraiodure. Les alcalis, potasse, soude, ammoniaque, l'attaquent rapidement en donnant un tellurite et un iodure alcalins, fait que plusieurs auteurs avaient déjà indiqué. Les sulfures alcalins le dissolvent rapidement.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique attaquent très lentement à froid, plus vite à chaud, en libérant de l'iode. Par l'acide nitrique fumant, la réaction est rapide et complète; l'iode précipite, le tellure entre entre en solution à l'état de nitrate.

L'acide iodhydrique dissout le tétraiodure, en donnant un iodhydrate, les iodures alcalins en donnent des sels doubles.

L'alcool anhydre dissout un peu le tétraiodure. S'il est hydraté, il se fait de l'iodure d'éthyle.

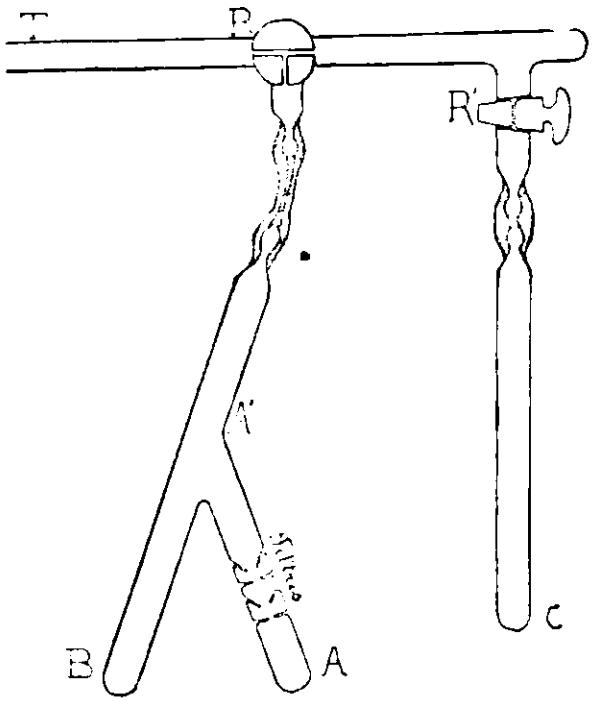
L'ammoniac gazeux anhydre l'attaque vivement à froid, même à — 80°, suivant une réaction fortement exothermique. Il ne se dégage aucun gaz, et le composé solide produit est de couleur jaune. Des essais préliminaires nous ont montré qu'il se forme de l'iodure d'ammonium à côté d'un corps qui, desséché dans le vide, conserve sa coloration jaune, et est altérable par les solutions alcaline, telles que la potasse et l'ammoniaque. Dans une expérience, le produit bien privé d'ammoniac a fait violemment explosion, tandis qu'on déplaçait simplement le tube qui le renfermait.

Pour essayer d'en faire l'analyse, nous avons opéré de la façon suivante : Nous avons utilisé (fig. p. 700) un tube de verre a double branche AB (diamètre intérieur 10 mm., longueurs jusqu'au raccordement : environ 10 cm.). La branche A porte, à 4 cm. de son fond, 4 groupes de pointes rentrantes de Vigreux. Dans les espaces limités par ces pointes, on tasse du coton hydrophile préalablement lavé à l'éther et soigneusement desséché. A la partie inférieure de la branche A, on met un poids connu de tétraiodure (1).

(1) En réalité, un tube AA', ouvert aux deux extrémités, a été muni de coton, puis, du côté A, on a introduit le tétraiodure, on a scellé A et soudé A' au tube B.

Le tube AB porte, par une ligature, un tube de caoutchouc à vide qui le met en rapport avec un réservoir de verre C contenant de l'ammoniac liquide, dans lequel on a mis un fragment de sodium pour être sûr de sa parfaite dessication. Deux robinets sont disposés en R et R'.

On refroidit le tube C dans l'air liquide, R et R' étant ouverts. On fait le vide et abandonne plusieurs heures au repos pour que les traces d'eau pouvant exister dans l'appareil viennent se condenser en C. On laisse l'ammoniac se réchauffer et se dégager



par la trompe, R étant disposé pour isoler le tube AB. L'eau condensée donne avec le sodium de l'hydrogène, qu'on élimine par la trompe, en refroidissant de nouveau l'ammoniac dans l'air liquide.

L'appareil à ce moment est sec. Il contient les deux corps qu'on veut faire réagir : TeI^4 (en A) NH^3 (en C). Laissant réchauffer C et refroidissant A à — 80°, on produit leur réaction. On condense en A un excès d'ammoniac qui se liquéfie. On agite de temps en temps pour homogénéiser la pâte formée. Renversant le tube AB entièrement refroidi à — 80°, on décante la liqueur ammoniacale de A dans B. Les filtres retiennent le produit insoluble dans l'ammoniac. On redistille le gaz ammoniac de B dans A refroidi à — 80°, et renouvelle ainsi environ 15 fois ce lavage. Finalement, on laisse entièrement réchauffer AB et refroidit C dans l'air liquide : tout l'ammoniac qui n'a pas réagi vient s'y condenser.

On a donc ainsi fait la réaction dans le vide, on a lavé, filtré et séché dans le vide et à l'abri de toute trace d'eau.

Voici les observations faites au cours d'une expérience :

Poids de TeI^4 : 0,3237.
Gaz dégagé dans la réaction : néant.

En B, sel blanc bien cristallisé : c'est de l'iodure d'ammonium. On y dose l'iode et l'ammoniac. Rapport I/NH^3 trouvé : 7,41. Théorie pour NH^4I : 7,47.

En A, produit jaune explosif. Ce produit renferme tout le tellure mis en jeu, de l'iode, et il libère de l'ammoniac par la potasse (ammoniac libéré : 0,0081).

La présence de l'iode restant en proportion assez notable dans ce produit rend complexe l'étude de la réaction. D'autre part, en raison du caractère explosif du corps formé, nous avons abandonné l'étude approfondie de la question posée ici. Le produit de réaction est peut-être identique à celui obtenu par Metzner, par action de l'ammoniac sur le tétrachlorure.

Le sodammonium réduit énergiquement le tétraiodure. Il se dégage de l'hydrogène. Il se forme, à côté d'iodures alcalins, du tellure, si le sodammonium n'est pas en excès, et un tellurure de sodium dans le cas contraire.

Les gaz hydrogène phosphoré et hydrogène arsénié ne réagissent sur le tétraiodure que bien au-dessus de 100°, température où ce composé est dissocié. Les produits obtenus sont pour cette raison les mêmes que ceux donnés par ces mêmes gaz avec l'iode : de l'iodure de phosphonium ou des iodures de phosphore et de l'hydrogène avec l'hydrogène phosphoré, de l'iodure d'arsenic et de l'hydrogène avec l'hydrogène arsénié.

En résumé, nous avons pu préparer du tétraiodure de tellure très pur. La grande stabilité de ce corps, sa manipulation facile, font qu'il peut être utile pour servir de base à la préparation de certains dérivés du tellure.

N° 70. — Sur l'attaque des métaux par les mélanges sulfonitriques (1); par M. Paul PASCAL, en collaboration avec MM. GARNIER et LABOURRASSE.

(11.1.1919).

L'étude de l'attaque des métaux par les mélanges sulfonitriques a été effectuée en mettant au contact du liquide des éprouvettes

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 252 déposé le 11 janvier 1919.

verticales découpées sur la même tôle et ayant 4 × 3 × 0,4 c. suspendues au repos.

I. — *Aluminium très pur et compact.*

(0,15 0/0 de fer; 0,15 0/0 de silicium; 0,05 0/0 de cuivre).

Composition des acides.			Perte en gr. au m² en 24 h
SO^4H^2.	NO^3H.	H^2O.	
98,0	0	2,0	19,6
90,0	5,5	4,5	26,9
82,0	11,4	6,6	28,2
73,5	17,5	9,0	28,6
64,5	24,5	11,0	28,6
55,2	30,6	14,2	28,2
45,3	37,8	16,9	26,0
34,9	45,2	19,9	24,6
24,0	53,3	22,7	18,6
12,3	61,5	26,2	11,9
0	73,0	27,0	2,5
70,0	21,0	9,0	28,8
72,2	17,3	10,5	30,4
61,0	17,4	21,6	35,2
98,0	0	2,0	19,6
89,7	7,7	2,6	25,2
81,3	15,8	2,9	25,0
72,5	24,2	3,3	24,0
63,9	32,7	3,4	23,4
53,9	41,9	4,2	22,8
44,0	51,3	4,7	21,8
33,7	61,3	5,0	19,0
22,9	71,4	5,7	14,6
14,8	82,2	6,0	5,8
0	94	6,0	0,8
»	69,3	30,7	3,0
»	55,8	44,2	4,0
»	40,7	59,3	5,5
»	21,8	78,8	7,0
»	9,3	90,7	3,0
»	4,4	95,6	2,0

II. — *Tôle d'acier servant à la confection des tonnes de mélanges.*

C : 0,3; Si : 0,07; Mn : 0,857.

Composition des acides.			Durée de l'essai.	Pertes en gr. au m² en 24 h.
SO^4H^2.	NO^3H.	H^2O.		
			h. m.	
»	»	3,0	18 00	28
92,0	»	8,0	18 00	22
51,0	»	39,0	8 30	1.070
28,0	»	72,0	8 30	587
»	98,97	2,02	24 00	3
»	70,10	29,90	24 00	8
»	62,0	38,0	18 00	21
»	15,0	85,0	2 00	Emballement
40,0	60,0	»	18 00	6,8
74,0	26,0	»	18 00	7,4
»	5,0	95,0	0 35	18.121
»	10,0	90,0	0 35	34.755
»	20,0	80,0	0 35	73.500
»	30,0	70,0	0 15	154.169
»	40,0	60,0	2 00	6.562
»	50,0	50,0	2 00	1.854
»	60,0	40,0	2 00	197
»	25,0	75,0	0 20	89.216
»	35,0	65,0	0 30	92.810
3,9	»	96,1	8 00	206
11,0	»	89,0	8 00	290
19,2	»	80,8	9 00	379
24,1	»	75,9	8 15	468
29,5	»	70,5	3 30	613
35,6	»	64,4	3 30	690
4,05	»	59,5	5 00	1.071
50,6	»	49,4	4 00	1.589
61,2	»	38,8	4 00	238
76,5	»	33,5	8 00	12
90,60	»	9,4	8 00	13,8
101,80 (SO^3 = 7,92)	»	»	8 00	30
10,0	5,0	85,0	4 00	3,11
10,0	10,0	80,0	4 00	16,36
10,0	20,0	70,0	1 00	37.304
10,0	30,0	60,0	0 15	141.432
10,0	40,0	50,0	0 12	109.389

Composition des acides.			Durée de l'essai.	Pertes en gr. au m² en 24 h.
SO^4H^2.	NO^3H.	H^2O.		
			h m.	
10,0	50,0	40,0	54 00	25,8
10,0	60,0	30,0	54 00	2,0
10,0	70,0	20,0	54 00	0,8
10,0	80,0	10,0	54 00	0,4
5,0	80,0	15,0	72 00	1,7
15,0	80,0	5,0	72 00	0,39
5,0	85,0	10,0	72 00	0,20
10,0	85,0	5,0	72 00	0,46
10,0	87,3	2,7	72 00	0,79
5,0	90,0	3,0	72 00	0,35
25,0	10,0	65,0	0 30	19.600
25,0	20,0	55,0	0 30	21.700
25,0	30,0	45,0	0 30	51.298
25,0	50,0	25,0	84 00	3
25,0	70,0	5,0	84 00	37
50,0	10,0	40,0	0 15	7,902
50,0	20,0	30,0	84 00	4,3
50,0	30,0	20,0	84 00	0,34
50,0	40,0	10,0	84 00	0,70
75,0	10,0	15,0	84 00	1,60
75,0	20,0	5,0	84 00	0,85

On employait chaque fois un grand excès (500 gr. environ) de mélange acide, de façon à maintenir sa composition à peu près constante pendant toute la durée de l'essai. La température restait comprise entre 16° et 18° pour l'aluminium et la tôle d'acier, entre 19° et 21° pour le plomb ; le contact était maintenu un temps variant de 0 h. 30 à 24 h. suivant la rapidité d'attaque.

Les pertes en métal dissous étant exprimées en grammes enlevés au mètre carré par 24 heures, on a obtenu les résultats rassemblés dans les tableaux I et II ci-dessus.

Une série spéciale a été faite avec des acides contenant 5 0/0 environ de nitrate d'ammoniaque pour voir l'influence de ce sel, qui est susceptible d'adultérer les acides nitriques synthétiques ; on a obtenu les résultats suivants :

Composition du mélange.			Durée de l'essai.	Perte en gr. au m² en 24 h.
NO^3H.	Nitrate d'ammoniaque.	H^2O.		
			h. m.	
6,7	5,25	88,05	0 30	28.594
13,2	5,25	81,55	0 30	57.625
30,0	5,25	64,75	0 30	153.034
39,0	5,25	55,75	»	Emballement
47,50	5,25	47,25	4 15	898
57,0	5,25	37,75	4,15	135
76,0	5,25	12,75	4,15	19
95,0	5,10	1,83	4,15	46

La présence de nitrate d'ammoniaque augmente donc un peu l'attaque du métal.

Les chiffres irréguliers (voir tableau III) ont été obtenus, soit par suite d'un dépôt de nitrate de plomb provenant d'une attaque trop prolongée, soit à cause d'un enrobement par le sulfate de plomb ; d'une façon générale d'ailleurs, les attaques n'offrent pas la même régularité qu'avec la tôle d'acier, mais les écarts sont assez faibles pour qu'on puisse cependant tracer avec sécurité les lignes d'égale attaque.

Dans les diagrammes trilinéaires 1, 2 et 3, nous avons résumé les résultats de nos essais sur l'aluminium, la tôle de fer et le plomb en traçant les lignes d'égale attaque, de 5 en 5 gr. en 24 heures pour l'aluminium et pour une série de valeurs particulières comprises entre 0,5 et 150.000 gr. dans le cas des tôles d'acier, entre 5 et 6.000 dans le cas du plomb. Il faut noter d'ailleurs que pour les attaques très violentes, les courbes ne sont données qu'à titre d'indication.

Comme on pouvait s'y attendre, l'addition d'acide sulfurique à l'acide nitrique facilite l'attaque de l'aluminium.

Au contraire, la résistance de la tôle et du plomb aux mélanges sulfonitriques pauvres en eau (à moins de 25-30 0/0 environ) est assez grande surtout dans le cas de la tôle déjà grande, il y a même dans presque toute l'échelle des rapports $\frac{\text{acide sulfurique}}{\text{acide nitrique}}$ un taux d'eau compris entre 10 et 20 0/0 environ, pour lequel la résistance de la tôle est maxima.

III. — *Plomb pur.*

Composition des acides.				Attaque en gr. au m² en 24 h.	Durée d'attaque.
SO^4H^2.	H^2O.	NO^2H.	NO^2.		
67,07	14,07	18,29	0,47	22,8	24 heures
68,97	23,07	6,43	1,53	11,2	—
87,45	5,42	7,12	0,01	36,4	—
84,35	6,00	9,64	0,01	24,5	—
77,86	7,52	14,60	0,02	22,5	—
71,60	9,17	19,20	0,03	23,2	—
64,43	11,33	24,21	0,03	18,8	—
55,37	13,13	31,36	0,14	16,6	—
47,66	14,42	37,75	0,17	16,1	—
41,10	16,14	42,57	0,19	12,7	—
35,18	18,11	46,51	0,20	16,3	—
26,44	20,25	53,10	0,21	20,5	—
29,07	32,95	37,36	0,62	169	—
4,37	54,54	40,78	0,41	123	—
9,97	49,46	40,16	0,41	190	—
14,87	43,02	41,45	0,66	173	—
24,64	41,53	38,81	0,02	156	—
29,02	39,18	31,79	0,01	221	—
34,45	36,21	29,29	0,02	127	—
39,77	33,26	26,96	0,01	38,6	—
44,19	30,98	24,82	0,01	20,8	—
49,53	28,03	22,42	0,02	12,8	—
55,14	24,19	20,65	0,02	12,6	—
65,37	18,24	16,38	0,01	16,3	—
69,73	16,95	13,31	0,01	16,7	—
74,60	13,85	11,54	0,01	20,5	—
78,75	11,29	9,95	0,01	34,0	—
83,91	9,06	7,02	0,01	25,7	—
94,46	3,29	1,29	0,96	43,2	—
4,65	73,92	21,42	0,01	2358	—
14,40	65,85	19,74	0,01	2530	—
18,63	62,98	18,38	0,01	2683	—
23,22	59,77	17,00	0,01	256	—
29,82	55,27	14,90	0,01	20,7	—
38,85	46,20	14,94	0,01	13,1	—
42,70	43,34	13,93	0,03	13,9	—
48,39	39,62	11,98	0,01	10,4	—
52,85	36,25	10,89	0,01	11,7	—
57,63	32,16	10,20	0,01	11 4	—
63,23	27,82	8,94	0,01	8,5	—

Composition des acides.				Attaque en gr. au m² en 24 h.	Durée d'attaque.
SO^4H^2.	H^2O.	NO^3H.	NO^2.		
68,76	24,92	6,31	0,01	8,7	24 heures
83,04	12,28	4,67	0,01	234	—
87,20	8,46	4,33	0,01	17,3	—
»	17,24	82,70	0,06	38,0	—
»	25,69	74,27	0,04	16,8	—
»	31,40	68,56	0,04	15,7	—
»	34,88	65,08	0,04	28,4	—
»	40,43	59,54	0,03	31,9	—
»	45,34	54,63	0,03	45,8	—
»	51,57	48,41	0,02	75,2	—
»	55,09	44,89	0,02	88,5	—
»	59,89	40,09	0,02	157	—
»	64,65	35,33	0,02	224	—
»	70,05	29,94	0,01	1429	—
98,87	1,13	»	»	281	—
91,97	8,03	»	»	18,8	—
88,08	11,92	»	»	18,3	—
83,02	16,98	»	»	17,0	—
77,57	22,43	»	»	6,9	—
73,29	26,71	»	»	5,3	—
67,86	32,14	»	»	4,5	—
63,40	36,60	»	»	6,2	—
56,43	43,57	»	»	5,3	—
53,03	46,97	»	»	5,4	—
50,28	49,72	»	»	8,5	—
38,59	61,41	»	»	11,0	—
34,33	63,67	»	»	11,9	—
29,61	70,39	»	»	8,5	—
24,04	75,96	»	»	11,0	—
19,94	80,06	»	»	11,4	—
15,67	84,33	»	»	15,4	—
10,92	89,08	»	»	13,1	—
5,59	94,41	»	»	9,5	—
»	75,62	24,34	0,04	5154	6 heures
»	80,00	19,99	0,01	5665	—
»	86,38	13,62	0,00	6797	—
»	91,16	8,84	0,00	3020	—
»	95,32	4,68	0,00	1068	—
10,19	70,26	19,55	»	2854	—
14,56	65,86	19,58	»	2800	—
18,73	62,62	18,65	»	2420	—

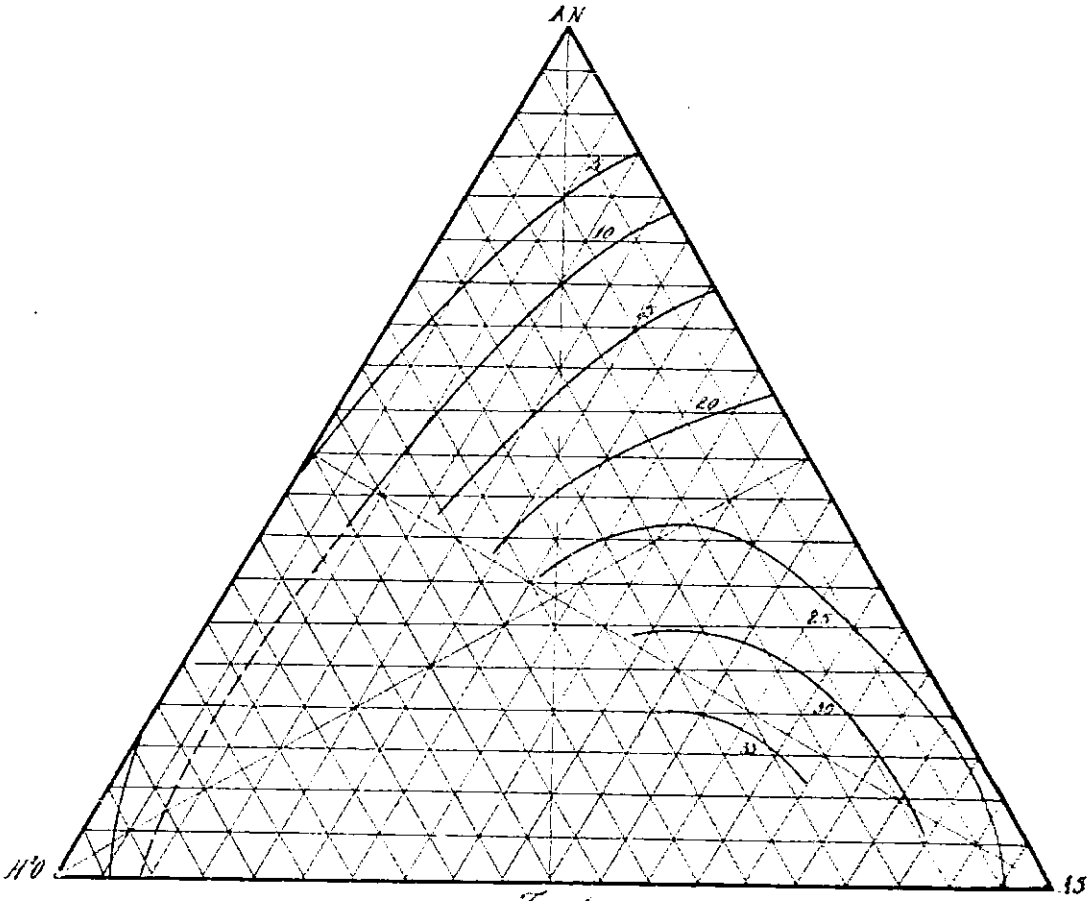


Fig. 1

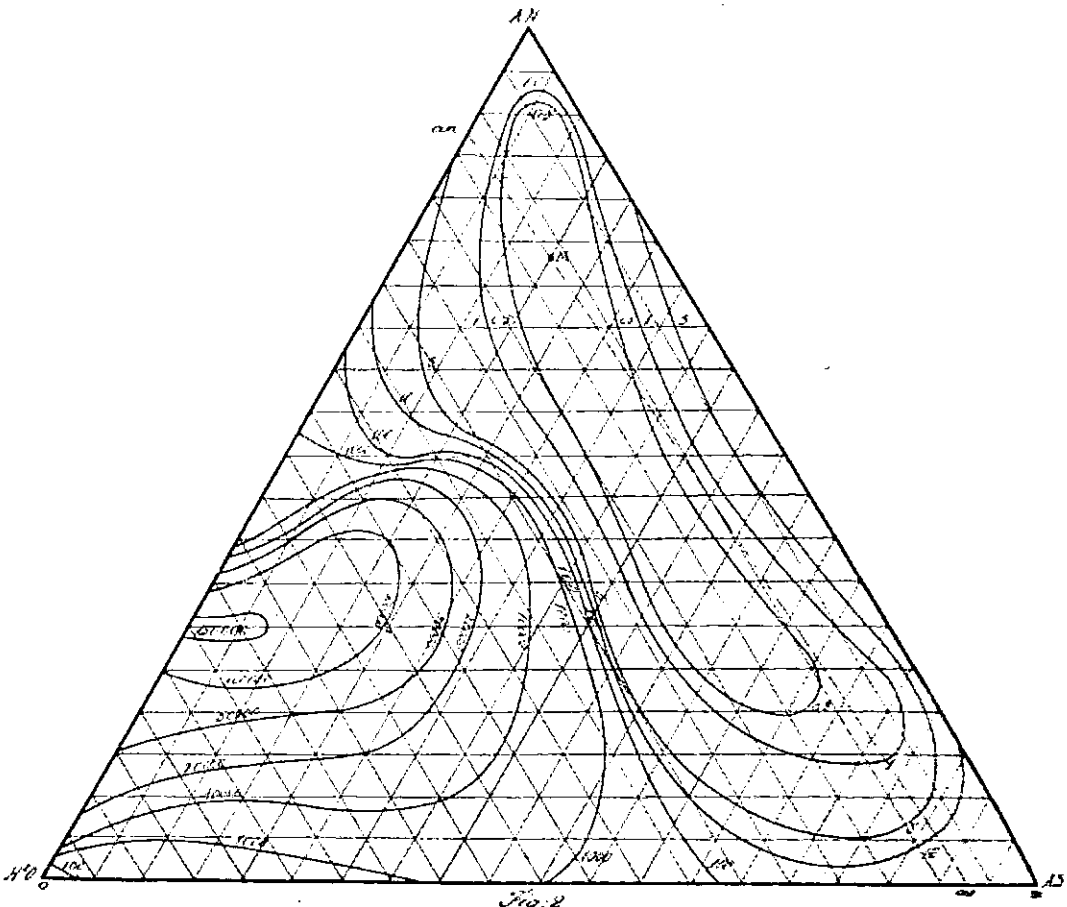


Fig. 2

Si l'on se propose de transporter des acides nitriques concentrés à 85-90 0/0 de monohydrate (représentés par le point *an*) en les

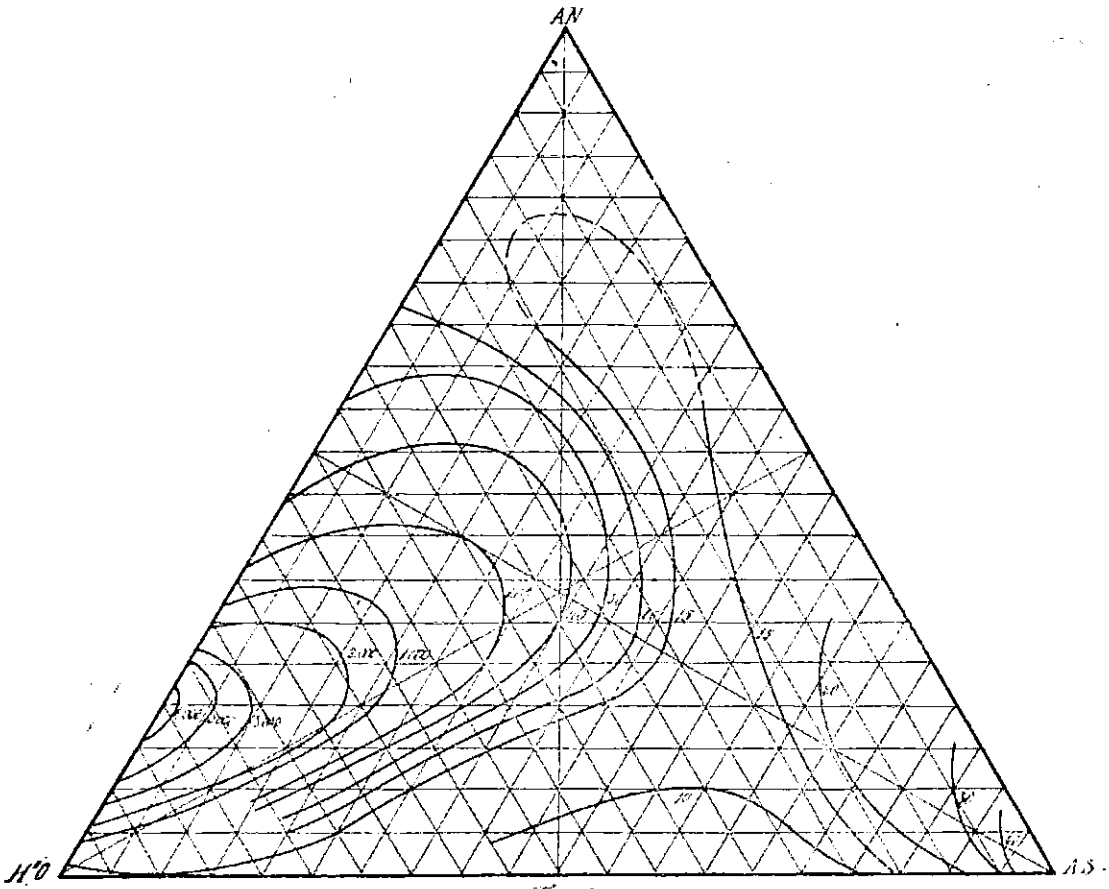


Fig. 3

remontant par de l'acide sulfurique fort (représenté par *a s*), le point figuratif du mélange donnant l'attaque minima doit être voisin du point M (*fig. 2*). Cette condition correspond sensiblement à une addition d'acide sulfurique égale à 20 0/0 du poids d'acide nitrique concentré.

N° 71. — Sur un nouveau procédé de préparation des dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais; par M. PICON.

(7.7.1921.)

Un certain nombre de dérivés organo-métalliques des métaux alcalins ont été préparés à partir de l'amidure de sodium. Toutefois on n'a pas encore signalé que la formation des dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais était possible en partant de ce dérivé alcalin.

Les carbures acétyléniques sodés se préparent en effet, d'une façon générale, en utilisant le sodium, soit en présence d'ammo-

niac liquide, soit en présence d'éther. Mais les réactions faites avec ce métal ont le défaut d'employer un élément qui, non seulement donne un dérivé sodé avec la molécule organique, mais est aussi capable de fournir des dérivés d'hydrogénation. M. Leheau a montré en effet, en collaboration avec nous (1), que le sodammonium ne donne avec les carbures acétyléniques vrais, que deux tiers de dérivé sodé pour un tiers de carbure éthylénique correspondant formé avec l'hydrogène libéré par le sodium.

L'emploi de l'amidure de sodium, qui possède la propriété de soder mais non d'hydrogéner les molécules organiques, devait conduire à de meilleurs rendements pour l'obtention des dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais.

Nous avons d'abord constaté que l'amidure de sodium soigneusement pulvérisé en atmosphère sèche ne réagissait pas sur les carbures acétyléniques vrais en présence de l'éther. Ainsi l'acétylène et le décine n'entrent pas en réaction même si on sature préalablement l'éther par un courant de gaz ammoniac sec ou si l'on porte la température à 35°.

En présence de benzine chauffée au bain-marie bouillant, la réaction ne se produit pas non plus avec l'acétylène. Avec l'isoheptine et le décine la combinaison est très rapide et intégrale à partir de 80°, lors de l'ébullition de la benzine. Le rendement est théorique.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et placé sur un bain-marie, on introduit 2 gr. d'amidure, 60 cc. de benzine et 7 gr. de décine vrai (excès de 10 0/0 d'amidure). Il se produit, dès que la température atteint 80°, un dégagement abondant d'ammoniac et il se forme un composé gélatineux volumineux. Après 30 minutes de contact au bain-marie bouillant, la réaction est terminée. Le composé sodé retient énergiquement après filtration des quantités notables de benzine. Mais alors que le produit préparé avec le sodammonium est parfaitement blanc, on obtient en utilisant l'amidure de sodium et la benzine des produits moins purs, très légèrement colorés en jaune paille.

On peut cependant préparer avec facilité l'acétylène monosodé à partir de l'amidure de sodium, mais il est nécessaire d'opérer en présence d'ammoniac liquide. La seule difficulté est d'utiliser de l'amidure de sodium très finement pulvérisé, car l'acétylène monosodé, de même que l'amidure de sodium sont peu solubles dans l'ammoniac liquide et les grains d'amidure, s'ils sont

(1) P. Lebeau et M. Picon, *C. R.*, 1913, t. 157, p. 137.

trop gros, ne se décomposent pas entièrement au contact de l'acétylène.

Le même procédé permet également de préparer les dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais homologues. La réaction a lieu très facilement même avec le décine. Avec l'acétylène et de l'amidure de sodium bien pulvérisé le rendement dépasse 95 0/0.

L'opération s'effectue de la façon suivante : on pulvérise l'amidure de sodium dans une boite desséchante dont deux faces opposées sont munies de manches imperméables permettant, d'introduire les mains et les avant-bras à l'intérieur de la boite. L'amidure pulvérisé est introduit dans un flacon bouché à l'émeri et pesé. On le verse ensuite dans un matras rempli d'hydrogène sec et muni d'un bouchon à 2 trous. Par ceux-ci passent des tubes de verre qui sont reliés l'un à un tube de 76 centimètres plongeant dans du mercure et l'autre à un robinet à 3 voies permettant de faire arriver du gaz ammoniac, puis de l'acétylène. Le matras est refroidi vers 80° et on condense environ 10 parties d'ammoniac pour une d'amidure, puis un léger excès d'acétylène. Il ne reste plus qu'à agiter doucement en laissant revenir à la température ordinaire.

Si on utilise un carbure acétylénique vrai liquide, on opère de la même façon, mais on substitue à l'un des tubes de verre du matras, un tube en T dont l'une des branches est soudée à une petite ampoule à robinet contenant le carbure acétylénique. L'autre branche du tube en T est mise en communication avec le siphon de gaz ammoniac. Les dérivés sodés que l'on obtient ainsi sont parfaitement blancs et purs.

Nous avons examiné l'action de la chaleur sur l'acétylène monosodé obtenu d'après ce procédé. On sait que Moissan, a indiqué que l'acétylène monosodé, préparé dans l'action du sodium chauffé sur l'acétylène, donne sous l'action de la chaleur, avant d'atteindre la température de fusion du verre, de l'acétylène et des carbures liquides. Il reste un produit qui dégage de l'acétylène au contact de l'eau. Si on continue à chauffer le même corps, il se décompose en carbone et en sodium. Moissan en déduisit qu'il se formait transitoirement du carbure C^2Na^2, suivant l'équation :

$$2C^2NaH = C^2H^2 + C^2Na^2$$

Avec l'acétylène monosodé formé à partir de l'amidure de

(1) Moissan, *C. R.*, 1898, t. 126, p. 302.

sodium nous avons observé qu'on obtient aussi facilement le carbure C^2Na^2. Pour avoir ce corps pur, il ne faut pas chauffer jusqu'au ramollissement du verre, mais au bain d'huile entre 180° et 210°. L'acétylène monosodé se décompose quantitativement en acétylène et carbure de sodium et sans formation des carbures liquides que Moissan avait obtenus. On a alors un produit qui, au contact de l'eau, se décompose en régénérant la quantité théorique d'acétylène suivant l'équation :

$$C^2Na^2 + 2H^2O = C^2H^2 + 2NaOH$$

3gr,82 d'amidure de sodium ont été transformés en acétylène monosodé par action de l'ammoniac liquéfié et d'un excès d'acétylène. L'ammoniac et l'acétylène en excès ont été complètement chassés en faisant le vide de la trompe à mercure dans le récipient. Une chauffe de 5 heures à 180° et 5 minutes à 190° a permis d'extraire 1000 cc. d'acétylène au lieu du chiffre théorique de 1090 cc. correspondant à l'équation :

$$2C^2NaH = C^2H^2 + C^2Na^2$$

Il ne se forme pas de carbures liquides. L'action ultérieure de l'eau sur le carbure de sodium ainsi formé donne sans la moindre carbonisation 1030 cc. d'acétylène (quantité théorique : 1090 cc.).

L'acétylène monosodé fournit donc quantitativement le carbure C^2Na^2 suivant l'équation indiquée par Moissan. Le produit obtenu est pur et n'explose pas avec l'eau, comme le fait le carbure préparé par M. Matignon (1), à partir de l'acétylène et du sodium.

Dans le vide de la trompe à mercure, l'acétylène commence à se dégager vers 105°. A 135° la tension est voisine de 7 cm.; elle atteint la pression atmosphérique normale à 210°-215°. Ceci explique pourquoi dans l'action à chaud du sodium sur l'acétylène, c'est à partir de 210° qu'on obtient le carbure C^2Na^2 (impur du reste).

Si on chauffe ce carbure vers 400°, on observe, ainsi que l'a indiqué Moissan, la formation de carbone et de sodium. Nous avons fait un essai pour éliminer toute trace d'humidité, le résultat a été le même : il y a eu décomposition en carbone et sodium.

Ainsi, dans un appareil séché 3 jours par du sodium et dans le vide de la trompe à mercure, on a introduit par distillation, du sodium parfaitement brillant, de l'ammoniac liquide parfaitement

(1) MATIGNON, *C. R.*, 1897, t. 125, p. 1033.

sec par ébullition d'une solution de sodammonium et enfin de l'acétylène rigoureusement sec par décomposition à la chaleur d'une certaine quantité d'acétylène monosodé.

Après formation de l'acétylène monosodé, on a laissé dégager l'ammoniac, puis on a extrait l'acétylène en excès; ensuite, par chauffage à 210°, on a transformé l'acétylène monosodé en carbure C^2Na^2. Après avoir fait le vide à la trompe, on a chauffé au four électrique vers 300°; le carbure s'est décomposé en sodium et en charbon.

La décomposition s'opère en fait dès 290°.

En résumé, les carbures acétyléniques vrais fournissent avec l'amidure de sodium des dérivés sodés avec un rendement théorique. Il est nécessaire d'opérer en présence d'ammoniac liquéfié. Pour les carbures à partir de l'isoheptine, on peut aussi employer la benzine chauffée à l'ébullition.

Pour préparer le carbure de sodium C^2Na^2 pur par l'action de la chaleur sur l'acétylène monosodé dans le vide, il faut chauffer entre 180° et 210°. L'action de l'eau sur ce corps donne de l'acétylène avec un rendement théorique.

La décomposition de ce carbure en carbone et sodium sous l'action de la chaleur s'effectue dès 290° et même en l'absence de traces d'eau.

N° 72. — Sur les dérivés nitrés et amidés du méthyl-éthyl-benzène; par M. Alphonse MAILHE.

(8.6.1921).

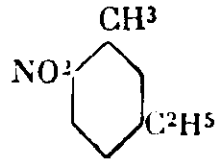
Dans une précédente communication (1), j'ai décrit les dérivés halogénés du méthyl-éthyl-benzène méta, issu de la catalyse de l'essence de térébenthine. J'ai préparé un certain nombre de dérivés nitrés et amidés de cet hydrocarbure.

La nitration du méthyl-éthyl-benzène méta, effectuée à froid avec de l'acide azotique fumant à 47° Baumé, additionné de 1/5 de son volume d'acide acétique glacial, conduit à un dérivé *mononitré*, qui bout à 245° en se décomposant légèrement. Lorsqu'on l'oxyde par le permanganate de potassium, il fournit des cristaux qui se subliment en fondant vers 260°. C'est l'*acide nitro-4-benzène-dicarbonique-1.3*, $C^6H^3(NO^2)(CO^2H)^2$. Le résidu NO^2 s'est placé en *ortho* par rapport à l'un des groupes alcoylés. Mais, l'oxydation du

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 290.

même dérivé mononitré, effectuée à l'aide d'acide azotique dilué et chaud a donné des cristaux fondant à 211°. C'est le point de fusion de l'acide *nitro-6-métatoluique*, $C^6H^3(NO^2)(CH^3)(CO^2H)$.

Il résulte de là que l'acide azotique a attaqué le groupe éthyl du mono-nitro-méthyl-éthyl-benzène et que la constitution de ce dernier est alors :



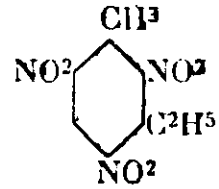
L'action du mélange sulfonitrique effectuée sans précaution sur le méthyl-éthyl-benzène-méta, fournit un produit visqueux. Après l'avoir lavé à l'eau à plusieurs reprises pour éliminer l'acide, le traitement par l'éther en sépare une poudre blanche qui fond à 215°. C'est l'acide *dinitro-benzène-1.3-dicarbonique* $C^6H^2(NO^2)^2(CO^2H)^2$. La partie soluble dans l'éther se dépose après évaporation de ce solvant. Elle est formée du dérivé mononitré et d'une petite portion cristallisée n'ayant pas un point de fusion net.

En effectuant, au contraire, la nitration lentement avec le mélange sulfonitrique on obtient une masse cristalline. Après l'avoir chauffée plusieurs heures au bain-marie avec du mélange sulfonitrique additionné d'anhydride sulfurique, elle se transforme en un produit qui est traité par l'eau, puis repris par l'alcool bouillant. Il se dépose par refroidissement de la liqueur alcoolique de belles lamelles incolores fondant à 90°.

Analyse :

Prise d'essai	0 gr. 20.
N dégagé à 25° et sous 735^{mm}	30^{cc}.
Poids de N trouvé	0 gr. 0328.
Poids de N calculé pour le dérivé trinitré.	0 gr. 0324.

On a donc affaire au *trinitro-méthyl-éthyl-benzène*, et d'après toutes les analogies, c'est sans doute le dérivé symétrique qui s'est formé :



Le mono-nitro-méthyl-éthyl-benzène, étant une matière facile à obtenir, j'en ai préparé une quantité importante pour le transformer en amine. La réduction s'effectue en effet d'une manière

très aisée au contact du nickel, à une température de 250-260°. On obtient ainsi, le *méthyl-1-éthyl-3-amino-6-benzène* $C^6H^3(CH^3)(C^2H^5)NH^2$ ou *méthyl-éthyl-aniline*.

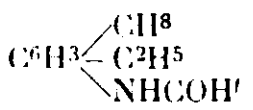
C'est un liquide incolore qui bout à 228-229°. Mais, comme l'aniline, il ne tarde pas à brunir au contact de l'air ou de la lumière.

Par action de l'acide chlorhydrique, cette amine, inconnue jusqu'ici, fournit un chlorhydrate cristallisé qui fond à 152°. Ce chlorhydrate dissous dans l'eau, traité par une solution de chlorure de chaux, donne une coloration bleue intense. Le même réactif donne une coloration rouille avec la solution aqueuse de la base.

Quelques gouttes de cette amine agitées avec de l'eau, puis additionnées d'acide sulfurique et d'un peu de bichromate de potassium en solution, produisent une coloration rouge intense.

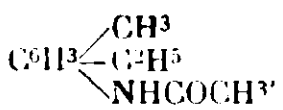
La méthyl-1-éthyl-3-aniline, se transforme par ébullition directe avec les différents acides organiques, dans les amides substituées correspondantes.

Avec l'*acide formique*, on obtient la *méthyl-1-éthyl-3-formanilide-6* :



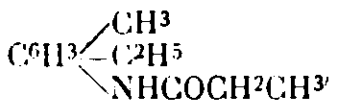
en aiguilles incolores qui fondent à 151°.

L'*acide acétique* glacial, fournit la *méthyl-1-éthyl-3-acétanilide-6* :



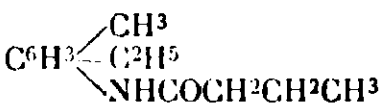
fondant à 105°.

L'*acide propionique*, conduit à la *méthyl-1-éthyl-3-propioanilide-6* :



qui bout à 318-320°.

L'*acide butyrique*, donne la *méthyl-1-éthyl-3-butyranilide 6* :



en aiguilles fondant à 72°.

L'*acide isovalérique*, produit la *méthyl-1-éthyl-3-isovaléranilide-6* :

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ NHCOCH^2CH(CH^3)^2 \end{cases}$$

qui est un liquide visqueux bouillant à 325° et cristallisant par refroidissement en aiguilles qui fondent à 68°.

Enfin, l'*acidé benzoïque*, bouilli avec l'amine méthyléthylée conduit à la *méthyl-1-éthyl-3-benzanilide-6* :

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ NHCOC^6H^5 \end{cases}$$

Ce sont des cristaux dont le point de fusion est de 152°.

Par action de l'*isocyanate de phényle*, la méthyl-éthyl-aniline se change dans l'urée substituée, la *méthyl-éthyl-diphényl-urée* ;

$$CO \begin{cases} NHC^6H^5 \\ NHC^6H^5 \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \end{cases} \end{cases}$$

Ce sont des aiguilles qui, après recristallisation dans l'alcool, fondent à 105°.

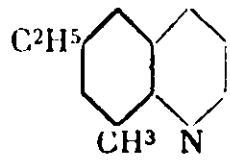
A la manière des amines phénoliques, la méthyl-éthyl-aniline se condense avec les aldéhydes pour donner des bases de Schiff. C'est, ainsi qu'un mélange équimoléculaire d'aldéhyde benzoïque et de méthyl-éthyl-aniline, se déshydrate immédiatement à froid et fournit la *benzylidène méthyl-éthyl-aniline*, sous forme d'un liquide bouillant à 330° :

$$C^6H^5COH + C^6H^3(CH^3)(C^2H^5)NH^2 = H^2O + C^6H^5CH = N\text{-}C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \end{cases}$$

L'aldéhyde isoamylique donne également un liquide, bouillant à 268°-270°, constitué par l'*isoamylène-méthyl-éthyl-aniline* : $C^4H^9CH = N.C^6H^3 < \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}$. Mais il se forme en même temps une petite quantité de produit visqueux provenant d'une polymérisation d'une certaine dose d'alcoylidène-amine.

Enfin, en traitant la méthyl-éthyl-aniline par la glycérine et

l'acide sulfurique en présence de nitrobenzine, selon la réaction de Skraup, j'ai obtenu la B-méthyl-1-éthyl-3-quinoléine :



sous forme d'un liquide légèrement jaune qui distille sans décomposition à 273-275° à la pression ordinaire.

Toutes ces réactions indiquent que la méthyl-éthyl-aniline se comporte bien comme une amine phénolique primaire.

Sa transformation en amines mixtes peut être effectuée facilement par méthylation ou éthylation directe au contact d'alumine à 380-400°, selon la méthode que j'ai fait connaître avec M. de Godon.

Les vapeurs du mélange de méthyl-éthyl-aniline (1 volume) et d'alcool méthylique (3 vol.) dirigées sur l'alumine, fournissent avec séparation d'eau, un liquide incolore qui bout à 217°. Une méthylation plus prolongée ne change pas le point d'ébullition. C'est la *méthyl-éthyl-aniline-diméthylée* :

$$C^6H^3\left\langle\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\NH^2\end{matrix}\right. + 2CH^3OH = 2H^2O + C^6H^3\left\langle\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$$

Avec l'alcool ordinaire à 95°, on obtient dans les mêmes conditions la *méthyl-éthyl-aniline-diéthylée* :

$$C^6H^3\left\langle\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\N(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$$

qui constitue, comme dans le cas précédent, un liquide incolore bouillant à 235°.

Ces deux amines tertiaires ne fournissent pas de combinaison solide avec l'acide sulfurique dilué. Elles ne noircissent pas et au bout d'un an, elles n'ont subi aucune modification à la lumière.

En essayant de les condenser avec l'aldéhyde benzoïque en présence d'acide sulfurique, de manière à faire un colorant vert analogue au vert malachite, je n'ai rien obtenu par l'oxydation à l'aide du bioxyde de plomb.

C'est une preuve de plus que la position para par rapport à l'azote n'est pas libre.

N° 73. — Les constituants cristallisés de la gemme de pin maritime. I. — Les acides pimariques ; par Georges DUPONT.

(20.5.1921)

Malgré le nombre considérable de travaux publiés depuis le mémoire de Braconnot (1808) sur les résines de conifères, nous ne possédons encore que des données très imprécises sur la constitution de ces produits (1). En ce qui concerne la gemme du pin maritime, nos connaissances actuelles peuvent se résumer comme il suit.

La gemme de pin maritime est une solution, dans l'essence de térébenthine, de produits solides désignés sous le nom de *galipot*. Ce galipot contient, à côté d'une petite quantité de produits neutres et de produits d'oxydation en proportions variables, un mélange d'acides organiques, la plupart d'entre eux isomères et correspondant à la formule $C^{20}H^{30}O^{2}$. Ces acides cristallisent ensemble et sont, par suite, inséparables par de simples cristallisations. Ce mélange fut longtemps regardé comme un corps pur désigné sous le nom *d'acide pimarique*. (Laurent, 1830.)

Cailliot le premier (2) réussit à isoler de ce mélange un constituant chimiquement défini, l'*acide dextropimarique*, et il n'obtint cette séparation qu'en isomérisant par la chaleur les autres constituants.

Vesterberg (3), en neutralisant par la soude l'acide pimarique brut, obtint, d'une part des sels de soude cristallisés et peu solubles dans l'eau, d'autre part une solution de sels de soude très solubles et incristallisables. Des sels cristallisables, Vesterberg repassa aux acides par l'action de l'acide chlorhydrique étendu, puis, par cristallisations répétées dans l'acide acétique, obtint finalement l'*acide dextropimarique* pur (1 à 2 0/0 du poids initial de galipot), qu'il identifia avec celui de Cailliot.

Des eaux-mères, Vesterberg retira, par un hasard heureux de cristallisation, une petite quantité d'un acide, très lévogyre, qu'il

(1) Pour la bibliographie de ce sujet, consulter la série des mémoires parus sous la rubrique « Résines » depuis 1901 dans le *Moniteur scientifique*, ainsi qu'un mémoire d'ensemble de M. A Duffour, *Bull. de la Direction des recherches et inventions*, janvier 1921, p. 38.

(2) Vèzes, *Moniteur scientifique*, 1902, t. 16, p. 353.

(3) Vesterberg, *Moniteur scientifique*, t. 18, p. 443 ; t. 20, p. 520.

appela *acide lévopimarique*. Il en obtint ainsi 1 gramme et tous ses efforts furent vains pour extraire une nouvelle quantité de ce corps et trouver un mode opératoire permettant de l'obtenir.

L'existence de ce corps serait restée douteuse si, vingt ans plus tard, Köhler (1) ne l'avait retrouvé, en grande quantité, dans une résine particulière, la résine d'hiver du sapin rouge, et caractérisé comme un corps défini.

Enfin, des pimarates de soude incristallisables, Vesterberg ne put retirer aucun composé défini.

Suivant les dénominations données par Köhler (2) nous désignerons les acides constituant ce mélange sous le nom d'*acides sapiniques*, réservant le nom d'*acides pimariques* pour le groupe des acides donnant des sels de soude cristallisables.

Ces deux groupes se distinguent par leur stabilité : Les acides sapiniques sont très instables, la chaleur les isomérisant en acides abiétiques, et très oxydables; les acides pimariques, au contraire, sont relativement stables.

Le bilan de nos connaissances sur les constituants acides du galipot peut donc se résumer ainsi : Ces acides contiennent :

1° Des *acides sapiniques* dont aucun n'a été isolé ;

2° Des *acides pimariques* dont Vesterberg a extrait, en faible proportion, 2 composés définis, les acides *dextro- et lévo-pimariques*.

Il reste à vérifier :

a) *Que les acides dextro et lévopimariques* préexistent bien dans l'acide pimarique et ne sont pas des produits d'isomérisation donnés par l'action des acides utilisés dans la préparation.

b) Que ces acides sont les seuls constituants de l'acide pimarique.

c) Il reste à déterminer, dans ce cas, la proportion de chacun d'eux dans le mélange.

Il faudra, enfin, indiquer un procédé sûr d'extraction de l'acide lévopimarique.

C'est ce problème de la constitution des acides pimariques que nous nous sommes efforcés de résoudre dans le présent travail.

Préparation de l'acide pimarique. — Nous avons utilisé le procédé de Laurent.

Parti de 2 kilos de galipot (assez chargé en essence), nous

(1) Köhler, *Moniteur scientifique*, 1914, t. 4, p. 90.
(2) Köhler, *Moniteur scientifique*, 1913, t. 3, p. 163.

avons successivement soumis ce produit aux traitements suivants (sans jamais toutefois échauffer le produit au-dessus de 60°) :

1° Quatre extractions à l'alcool à 75° (poids égal);

2° Une cristallisation dans l'alcool à 75°;

3° Trois cristallisations dans l'alcool à 80°;

4° Enfin deux cristallisations dans l'alcool à 95°.

L'acide obtenu ainsi est parfaitement blanc et donne, avec l'ammoniaque, de longues aiguilles caractéristiques de pimarate acide.

Par une solution de soude à 3 0/0 nous avons précipité des sels de soude qui, soumis à 5 cristallisations successives, alternées avec des essorages sur des assiettes poreuses, nous ont fourni 250 gr. environ de *pimarate de soude*, en belles lamelles nacrées rappelant l'aspect de l'acide borique.

Préparation de l'acide dextropimarique. — 100 gr. environ de savon ont été traités, en solution aqueuse, par le gaz carbonique. On précipite ainsi l'acide qui, par cristallisations successives dans l'alcool à 95°, conduit aux fractions successives indiquées par le tableau I.

Par cristallisation dans l'alcool seul, on ne peut donc arriver, avec un rendement notable, jusqu'à l'acide dextrogyre pur. Vesterberg utilisait l'acide acétique ; nous avons fait appel à ce solvant.

150 gr. de pimarate de soude ont été traités par l'acide acétique étendu. Après 2 premières cristallisations dans l'alcool fort, l'acide obtenu avait les caractéristiques indiquées dans le tableau II (fraction M).

On voit ici que les cristallisations amènent très rapidement à des fractions dextrogyres et finalement à une fraction Q identique par son point de fusion et son pouvoir rotatoire à l'*acide dextropimarique de Vesterberg*.

Mais dans cette cristallisation acétique il y a *isomérisation de l'un au moins des constituants*, car le mélange des fractions N et N' fournies par la cristallisation acétique aurait comme pouvoir rotatoire (d'après la loi de Biot) :

$$(\alpha)_3 = \frac{14 \times 26,8 - 27 \times 33,4}{14 + 27} = -11°97$$

tandis que la fraction initiale -M- avait un pouvoir rotatoire de — 100°,4.

La recristallisation dans l'alcool de la fraction N' nous permet, d'ailleurs, d'isoler, après élimination des premiers cristaux

TABLEAU I

Fractionnement de l'acide pimarique par cristallisation dans l'alcool à 95°.

	Fractions cristallisées.							Fractions restées en solution.					
	Désignation.	Poids.	Point de fusion.	Pouvoirs rotatoires.				Désignation.	Poids.	Pouvoirs rotatoires.			
				$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$	Solvant.			$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$	Solvant.
Acide pimarique brut.....	K_B	83 gr	»	— 153°4	»	»	alcool c. 5 0/0						
1re cristallisation.	L_B	43	160-170°	— 136,0	— 159°4	— 340°0	d°	L'_B	40 gr	— 172°2			alcool c. 5 0/0
2e d°	M_B	34	162-175	— 101,2	— 118,6	— 254,8	d°	M'_B	18	— 183,3			d°
3e d°	N_B	14	185-191	— 27,4	— 32,7	+ 76,7	chlorof. c. 10 0/0	N'_B	19	— 142,7	— 167°2	— 348°7	d°
4e d°	O_B	4	»	+ 32,3	+ 36,7	»	d°	O'_B	8,5	— 66,4	— 78,5	— 168,7	d°
5e d°	P_B	3	190-205	+ 58,6	+ 67,3	+ 129,4	d°						

NOTA. — $(\alpha)_J$ Pouvoir rotatoire déterminé en lumière *jaune* (arc au mercure) de longueur de l'onde $\lambda = 578\ \mu\mu$
$(\alpha)_V$ » » » » *verte* » » » $\lambda = 546$
$(\alpha)_I$ » » » » *indigo* » » » $\lambda = 436$

TABLEAU II.

Fractionnement de l'acide pimarique par cristallisation dans l'acide acétique.

	Fractions cristallisées.							Fractions restées en solution.					
	Désignation.	Poids.	Point de fusion.	Pouvoirs rotatoires. $(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$	Solvant.	Désignation.	Poids.	Pouvoirs rotatoires. $(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$	Solvant.
	M	41 gr	150° environ	— 100°4	— 118°0	— 213°6	alcool c. 5 0/0						
Cristall^on acétique	N	14	185-200	+ 26,8	+ 32,0	+ 60,4	c. 2,5 0/0	N'	27 gr	— 33°4	— 38°8	— 75°4	alcool c. 5 0/0
Cristall^on acétique	O	11	200-209	+ 51,6	58,8	»	d°						
Crist. alcoolique.	P	8	205-210	+ 57,6	+ 70	+ 130,4	d°						
Cristall^on acétique	Q	6	211-212	+ 75,4	+ 86,8	+ 168,5	chlorof. c. 5 0/0						

déposés, de grosses tables rectangulaires, fondant à 163-165°, de pouvoir rotatoire :

$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$
— 72°4	— 82°4	— 146°8

Nous avons pu, par la forme cristalline, identifier ces cristaux avec ceux d'*acide abiétique* décrits par Schkateloff (1) :

	trouvé.	Schkateloff.
$100 : 1\bar{1}0$	47°17′	47°18′
$00\bar{1} : 1\bar{1}0$	74°51′	75°4′

toutefois les faces telles que $1\bar{1}1$, qui donnent aux cristaux d'acide abiétique l'aspect triangulaire si caractéristique, manquent ici (2).

Nous montrerons ultérieurement que c'est *l'acide lévopimarique qui, sous l'influence de l'acide acétique, s'isomérise pour donner de l'acide abiétique.*

Par suite, Vesterberg n'a obtenu l'acide dextropimarique que grâce à cette isomérisation de l'acide lévopimarique par le solvant employé. Remarquons que Cailliot avait employé le même moyen : isomérisation, par la chaleur, des acides qui accompagnent l'acide dextropimarique.

Acide lévopimarique. — Nous avons dit que Vesterberg n'a pu indiquer de méthode d'extraction de cet acide. Cette extraction ne présente, cependant, aucune difficulté sérieuse si l'on a soin d'éviter les isomérisations.

Nous pouvons vérifier (tableau I) que l'alcool n'isomérise pas les acides pimariques, à condition que la température ne dépasse pas 60°. On pourra donc utiliser ce solvant.

On arrivera à séparer les constituants pimariques en utilisant les remarques suivantes :

1° Dans l'alcool à 95°, une fraction de pouvoir rotatoire $(\alpha)_J = -175°$ cristallisera sans changement appréciable ; pour un pouvoir rotatoire supérieur, la cristallisation conduira à des fractions de plus en plus lévogyres ; l'inverse aura lieu dans le cas contraire.

2° Une fraction de pouvoir rotatoire $[\alpha]_J$ — 175°, inséparable par l'alcool fort, devient au contraire aisément séparable par l'alcool

(1) *Moniteur scientifique*, t. 17, p. 217.

(2) L'étude cristallographique de ces cristaux, ainsi que celle des acides lévo et dextropimariques, a été faite par M. Duffour (*Société des Sc. Phys. et Nat. de Bordeaux*, séance du 31 avril 1921). Cette étude a permis d'identifier complètement nos corps avec ceux précédemment décrits.

à 85-90° qui laissera déposer des fractions plus fortement lévogyres.

Soit par exemple la fraction L'_B du tableau I ($[\alpha]_J = -172°2$, poids 40 gr.) ; cristallisée dans l'alcool à 80-90°, elle donne (α déterminé en solution alcoolique à 1 0/0) :

	Poids	$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$
fraction cristallisée L'_{B1}.	11 gr	— 242°6	— 283°6	— 583°0
fraction dissoute L'_{B2}.	23 gr	— 137°0	— 162°2	— 328°0

La fraction L'_{B1}, reprise dans l'alcool à 95°, donne finalement 4 gr. d'*acide lévopimarique pur* en belles lamelles mesurables, fondant avec transformation vers 150°-152° et donnant, en solution alcoolique à 5 0/0 :

$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$
— 282°4	— 329°6	— 681°0

Nous pouvons donc par ce moyen obtenir de l'acide lévopimarique à partir de n'importe quelle fraction de cristallisation alcoolique. L'acide dextropimarique pourra, lui, être concentré dans des fractions de plus en plus dextrogyres qui, traitées alors par l'acide acétique, conduiront à l'acide pur.

L'acide dextropimarique et l'acide lévopimarique sont-ils les seuls constituants normaux de l'acide pimarique?

Pour répondre à cette question nous allons appliquer une méthode qui a déjà permis à M. Darmois (1) de déterminer la composition de l'essence de térébenthine, méthode basée sur l'étude de sa dispersion rotatoire.

Soient deux corps A, B et un mélange C contenant p gr. de A et q grammes de B. La loi de Biot, nous apprend que le pouvoir rotatoire du mélange doit être :

$$(1) \qquad (\alpha)_C = \frac{p(\alpha)_A + q(\alpha)_B}{p+q}$$

Choisissons deux longueurs d'onde, λ_1 et λ_2 ; portons en abscisses les longueurs d'onde et en ordonnées les pouvoirs rotatoires correspondants.

Soient A_1 et A_2 les pouvoirs relatifs au corps A ; B_1 et B_2 ceux relatifs au corps B, enfin C_1C_2, ceux relatifs au mélange C.

(1) E. Darmois, *Thèse de doctorat*, Paris 1910.

Traçons les droites A_1A_2, B_1B_2, C_1C_2 ; on peut écrire l'équation (1) sous la forme :

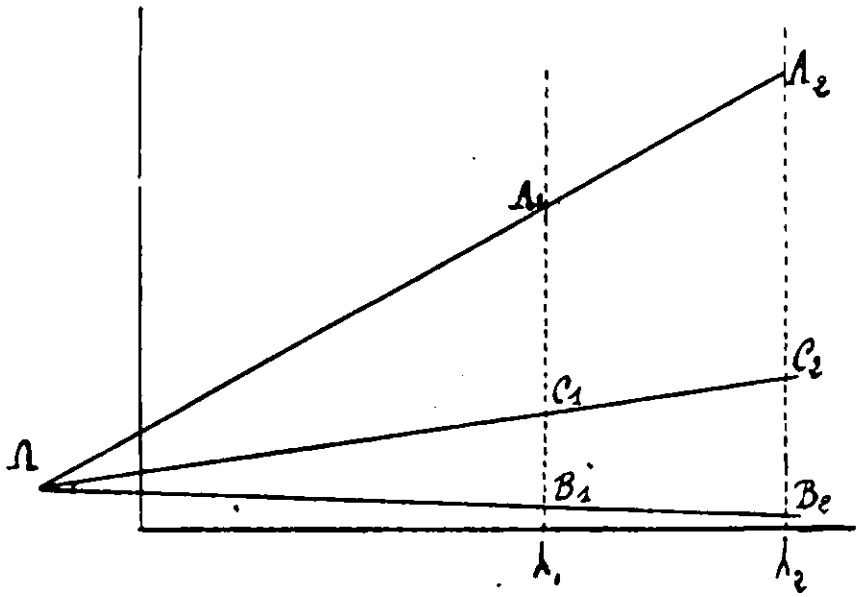
$$p[(\alpha)_A - (\alpha)_C] = q[(\alpha)_C - (\alpha)_B]$$

ou $$\frac{(\alpha)_A - (\alpha)_C}{(\alpha)_C - (\alpha)_B} = \frac{q}{p} = c^{te} \text{ pour toutes les valeurs de } \lambda$$

donc $$\frac{(\alpha)_A - (\alpha)_C}{(\alpha)_C - (\alpha)_B} = \frac{\overline{A_2C_2}}{\overline{B_2C_2}} = \frac{\overline{A_1C_1}}{\overline{B_1C_1}}$$

La droite C_1C_2 doit donc passer par le point de rencontre Ω des droites A_1A_2 et B_1B_2.

Cette condition doit être également réalisée pour deux autres valeurs quelconques de λ.



S'il y avait trois corps, dans le mélange, les droites ne seraient évidemment concourantes que si celle relative au 3e corps passait aussi par Ω. Cette condition ne se trouverait plus en général réalisée pour d'autres valeurs de λ.

Donc si, inversement, les diverses fractions, tirées d'un mélange, donnent des droites C_1C_2 concourantes, et ceci quelles que soient les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 choisies, nous serons autorisés à affirmer que le mélange ne contient que deux constituants.

Appliquons cette méthode aux fractions obtenues par cristallisation dans l'alcool des acides pimariques.

Pour les longueurs d'onde $\lambda = 578$, 546, 436, les valeurs indiquées dans le tableau I nous permettent de tracer 2 faisceaux de droites telles que C_1C_2 *On vérifie que toutes ces droites passent*

par les points de rencontre des droites relatives aux acides dextro et lévopimariques.

La vérification est tout à fait rigoureuse pour les résultats donnés par les lumières jaune et verte pour lesquelles les déterminations sont très précises; la vérification est un peu moins satisfaisante pour les résultats fournis par l'indigo, mais ceci peut être imputé uniquement à l'imprécision des déterminations pour cette couleur.

Nous sommes donc en droit de dire que l'*acide pimarique est uniquement formé d'acides dextro-* et *lévo-pimarique.*

Les proportions de ces corps qui entrent dans le mélange peuvent alors être aisément déterminées. L'acide régénéré des sels de soude a pour pouvoir rotatoire :

$$(\alpha)_j = -153^{\circ}4$$

si x et $1 - x$ sont respectivement les proportions d'*acide lévopimarique* ($[\alpha]\,j = -282,4$) et d'acide dextropimarique ($[\alpha]\,j = +63,5$) (1), on doit avoir d'après l'équation (1) :

$$(\alpha)_j = -x.282,4 + (1 - x)\,63^{\circ}5 = -153^{\circ}4$$

d'où $$x = 0,627$$

et $$1 - x = 0,373.$$

L'acide pimarique contient donc environ 63 0/0 d'acide lévopimariqne et 37 0/0 d'*acide dextropimarique.*

Conclusion. — Nous pensons avoir, dans ce travail, déterminé la composition de l'*acide pimarique* (2) de la gemme de pin maritime.

1° Cet acide contient de *l'acide dextropimarique* que l'on n'obtient, en pratique, qu'en le débarrassant de l'acide lévopimarique qui l'accompagne par isomérisation de ce dernier.

2° Il contient de l'*acide lévopimarique* dont nous avons indiqué un moyen méthodique d'extraction.

3° Ces deux acides sont les deux seuls constituants de l'acide pimarique (2). Ils entrent dans ce mélange (du moins pour l'échan-

(1) La valeur précédemment indiquée $+75^{\circ},4$ se rapportait à la solution chloroformique. Une solution alcoolique à 2 0/0 donne pour pouvoir rotatoire de l'acide dextropimarique $+53^{\circ},5$. Notons en passant cette forte influence du solvant sur le pouvoir rotatoire.

(2) En restreignant, comme nous l'avons dit, cette dénomination aux acides à sels de soude cristallisables.

tillon que nous avons eu en mains) dans la *proportion de 63 0/0 d'acide lévopimarique pour 37 0/0 d'acide dextropimarique.*

Notons que l'analyse qui précède peut laisser subsister un doute : notre procédé serait en défaut, nous l'avons vu, si, un 3e constituant du mélange suivait la même loi de dispersion que le mélange lui-même.

Ce doute sera complètement levé par l'étude de l'isomérisation de ces corps, étude qui fera l'objet d'une prochaine note.

Notons, enfin, que les résultats trouvés pour la composition de l'acide pimarique concordent étrangement avec les résultats trouvés par M. Darmois pour la composition de l'essence de térébenthine de la même origine (62 0/0 de pinène et 38 0/0 de nopinène). Il n'y a peut-être pas là un simple hasard, mais le signe d'une relation d'origine. Nous espérons avoir l'occasion de revenir sur ce point important.

N° 74. — Les constituants cristallisés de la gemme du pin maritime. II. Isomérisation de l'acide lévopimarique : les acides pimarabiétiques α et β ; par M. Georges DUPONT.

(20.5.1921).

On sait que l'acide abiétique (1) n'est pas une espèce chimique définie, mais un mélange d'isomères chimiques isomorphes cristallisant ensemble en toutes proportions et pratiquement inséparables. Par des cristallisations multiples, Schultz (2) a pu seulement retirer un constituant abiétique se présentant comme un composé défini, fondant à 171-173°, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -96^\circ,9$.

A côté de ce constituant en existent visiblement plusieurs autres qu'il a été impossible jusqu'à ce jour de séparer.

Il est logique de chercher à obtenir ces acides abiétiques purs en partant de leurs matières mères, préalablement isolées : les acides pimariques et sapiniques.

Nous savons, en effet, que les acides abiétiques sont des produits d'isomérisation de ces acides, constituants naturels de la gemme. Nous étudierons aujourd'hui l'isomérisation, sous l'action de divers agents, des seuls acides naturels isolés jusqu'à ce jour, « les acides pimariques ».

(1) Voir Duffour, *Forêt de Gascogne*, 1920, t. 1, n° 19.
(2) Schultz, *Moniteur scientifique*, 1920, t. 10, p. 109.

Isomérisation de l'acide lévopimarique. — Nous avons, dans une communication précédente, indiqué le procédé qui nous a permis d'isoler l'acide dextropimarique de l'acide lévopimarique. Nous avons indiqué que, tandis que l'acide dextro paraît très stable, l'acide lévopimarique, au contraire, s'isomérise très aisément, en présence de l'acide acétique par exemple, pour donner un acide abiétique.

Köhler (1) a déjà étudié les produits d'isomérisation par la chaleur de l'acide lévopimarique. Il a trouvé que ces produits étaient des mélanges d'acides abiétiques. Nous avons jugé qu'il était nécessaire de prendre des moyens d'isomérisation moins violents que la distillation. Nous avons donc essayé divers catalyseurs.

Isomérisation à 80° dans l'alcool. — A la température de 75 à 80° en solution alcoolique, l'acide lévopimarique s'isomérise très lentement (comme l'avait déjà indiqué Köhler). Nous avons trouvé qu'au bout de 4 heures une solution alcoolique à 5 0/0 avait subi une chute de pouvoir rotatoire de —222°,4 à —272°,2 (pour le jaune).

Isomérisation par l'acide chlorhydrique. — Au contraire, à froid, l'*acide chlorhydrique* est un agent très actif d'isomérisation qui nous a permis de suivre aisément la réaction.

Les solutions alcooliques des fractions à étudier étaient additionnées de 1 0/0 de leur volume d'acide chlorhydrique à 22° B°. Les solutions versées dans les tubes du polarimètre étaient observées jusqu'à transformation complète. Le tableau I résume les résultats obtenus.

Notons d'abord que l'acide dextropimarique ne subit aucune transformation dans les conditions de l'expérience. Avec l'acide lévopimarique, le pouvoir rotatoire baisse, en valeur absolue, passe par un minimum (au bout de 24 heures) :

$$(\alpha)_j = -76,4 \qquad (\alpha)_v = -87,6 \qquad (\alpha)_r = -162,2$$

puis croît à nouveau très lentement pour atteindre asymptotiquement une valeur voisine de $(\alpha)_j = -95°$.

Ces valeurs sont indépendantes des quantités de l'agent d'isomérisation, quantités qui influent seulement sur les vitesses de transformation. Avec 1/200e d'acide chlorhydrique, nous obtenons en effet, après 60 h., les valeurs maxima :

$$(\alpha)_j = -76,0 \qquad (\alpha)_v = -86,6 \qquad (\alpha)_r = -164,0$$

(1) *Moniteur scientifique*, 1914, t. 4, p. 95.

TABLEAU I.

Isomérisation, par 1 °/₀ d'acide chlorhydrique, des acides lévo- et dextro-pimariques et de leurs mélanges. Temp. 13°.

Durée de l'action.	Acide lévopimarique concentré 5 °/₀			Fraction A. { Acide lévo..... 0,897 / Acide dextro... 0,103 } 5 °/₀			Fraction B. { Acide lévo..... 0,394 / Acide dextro... 0,606 } 2,5 °/₀			Acide dextropimarique °/₀		
	$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$	$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$	$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$	$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$
initialement	—282,4	—329,6	—681	—217,0	—291,8	—603	— 72,8	— 84,0	—188,4	+ 63,5	+ 72,5	+137,0
10 m.	—254,8			—222,6			— 62,0					
25 m.	—237,6			—209,2			— 59,2					
37 m.	— 225,6			—200,0			— 53,2					
1 h.	—204,2	—239,2	—481,2	—181,6			— 45,6					
1 h. 32′	—179,2	—209,6	—421,4	— 61,6	—186,8	—383,2	— 35,2	— 45,6	— 92			
2 h. 5′	—159,6			—139,2			— 27,2					
5 h. 40′	— 96	—111,8	—216,6	— 80,6	— 94,6	—179,6	— 2,4					
6 h. 55′	— 88,4			— 74,2	— 84,6		+ 0,8					
8 h. 5′	— 83,6			— 68,2			+ 3,6					
9 h. 30′	— 79,0			— 63,6			+ 4,4					
24 h.	— 76,4	— 87,6	—162,2	— 61,6			+ 7,6	+ 8,0	+ 14,4			
31 h. 30′	— 77,8			— 62,6	— 71,8	—136,2	+ 5,2					
51 h.	— 81,8			— 67,0			+ 3,6					
78 h.	»			— 70,4	— 89,2	—154,2	+ 3,6					
106 h.	— 88,4			— 74,2			+ 2,4					
146 h.	— 90,2			— 75,6			+ 1,0					
176 h. 20′	— 91,6	—104,8	»	— 76,4			+ 2,4					
242 h. 40′	— 94,2											

absolument constants.

et des valeurs finales non atteintes après 28 jours où l'on a :

$$(\alpha)_j = -90,2 \qquad (\alpha)_v = -103,2 \qquad (\alpha)_i = -195,6$$

Avec 1/50e d'acide chlorhydrique le minimum —76°,4 est atteint en 9 h.

Acide α-pimarabiétique. — On peut donc dire que l'acide lévopimarique se transforme d'abord, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en un *premier acide*, que nous appellerons *acide α-pimarabiétique*, ayant comme pouvoirs rotatoires (en solution alcoolique à 5 0/0) :

$$(\alpha)_j = -76,1 \qquad (\alpha)_v = -87,6 \qquad (\alpha)_i = -162,2$$

Cet acide n'est pas complètement pur puisqu'il est souillé déjà par une petite quantité du produit ultérieur d'isomérisation. Nos efforts pour isoler cet acide à l'état pur ont été vains jusqu'à présent; sa précipitation par l'eau et une nouvelle cristallisation dans l'alcool nous ont fourni un acide abiétique déjà fortement évolué vers la 2e modification; mais l'unité de forme cristalline de ces stades intermédiaires semble caractériser ce corps comme un acide abiétique.

Acide β-pimarabiétique. — Dans ses conditions même de formation, l'acide α-pimarabiétique n'est pas stable, il s'isomérise à son tour très lentement pour donner une deuxième variété.

On peut isoler ce nouvel acide en le précipitant par l'eau de sa solution alcoolique et le recristallisant dans l'alcool :

On obtient ainsi de très belles tables cristallines présentant la forme triangulaire si caractéristique des acides abiétiques. — Il fond à 172-173° et donne, en solution alcoolique à la concentration de 3,206 0/0, les pouvoirs rotatoires suivants :

$$(\alpha)_j = -100,1 \qquad (\alpha)_v = -115,4$$

Ce corps s'identifie parfaitement, par ses constantes, avec l'acide abiétique isolé par Schultz (1) à l'aide de cristallisations multiples de l'acide obtenu par interversion de la colophane par l'acide chlorhydrique. C'est là réellement le seul acide abiétique pur, obtenu jusqu'à ce jour; nous voyons ici son origine et, pour rappeler cette origine, nous lui donnerons le nom d'*acide β-pimarabiétique.*

(1) *Loc. cit.* Schultz indique pour la raie D le pouvoir rotatoire —96,9, valeur qui conduit pour la raie jaune du mercure à une valeur voisine de —101°.

Notons simplement ici, que, contrairement à l'opinion admise que les acides abiétiques ne donnent pas de sels cristallisables, cet acide donne un sel de cuivre nettement microcristallin.

On doit logiquement s'attendre à ce que les acides abiétiques purs donnent des sels cristallisables.

Etude physicochimique de l'isomérisation.

On peut démontrer que ces transformations se réduisent à 2 simples réactions d'isomérisation qui viennent se superposer et dans lesquelles HCl n'agit que comme catalyseur.

Etudions en particulier, la 1re isomérisation, la plus intéressante puisque nous n'avons pu en isoler le produit pur.

1° *La réaction ne porte que sur une molécule du corps.* — Dans la majeure partie de la durée de cette 1re transformation, elle entre seule en ligne de compte, l'importance de la 2e réaction étant insensible. On doit donc avoir, en vertu de la loi d'action de masse, si la réaction ne porte que sur une molécule :

$$\text{Log.}\frac{x_0}{x} = K(t - t_0)$$

x_0 étant la concentration en acide lévopimarique à l'époque t_0.
x étant la concentration en acide lévopimarique à l'époque t.
K une constante.

Or, nous avons, d'après la loi des mélanges, (α) étant le pouvoir rotatoire à l'instant t.

$$(\alpha) = x(-282,4) + (1 - x)(-76,4) = -x206 - 76,4$$

en prenant comme valeurs des pouvoirs rotatoires des acides lévopimariques et pimarabiétiques respectivement :

$$-282,4 \text{ et } -76,4$$

Donc
$$x = -\frac{(\alpha) + 76,4}{206}$$

$$K = \frac{1}{t - t_0}\log.\frac{(\alpha)_0 + 76,4}{(\alpha) + 76,4}$$

On trouve ainsi, en prenant l'origine à 10 minutes (nous élimi-

nons ainsi la période troublée du début, qui précède l'homogénéisation) :

t	$t - t_0$	α	K
10′	0	— 254,8	0,00288
37′	27′	— 225,6	0,00289
1 h.	50′	— 204,2	0,00291
1 h. 32′	82′	— 179,2	0,00288
2 h. 5′	115′	— 159,6	0,00290
5 h. 40′	330′	— 96,0	0,00289
6 h. 55′	405′	— 88,4	

Constance tout à fait satisfaisante.

2° *L'acide chlorhydrique n'agit que comme catalyseur*, car la limite atteinte reste la même quand on réduit la proportion d'acide à 1/200e (ce qui correspond à une molécule d'HCl pour 4 molécules d'acide lévopimarique environ);

3° *La vitesse de transformation est proportionnelle à la concentration du catalyseur.* — Pour une proportion de 1/50 d'acide chlorhydrique on trouve en effet, en appliquant la formule précédente :

Temps	$(\alpha)_j$	K′	Temps	$(\alpha)_j$	K′
0	— 282,4		1 m. 22′	— 142,0	0,00557
13′	— 234,2		1 m. 47′	— 123,8	0,00555
18′	— 223,6		4 m.	— 84,6	0,00565
23′	— 213,6		4 m. 28′	— 81,4	
30′	— 208,8	0,00566	6 m. 20′	— 76,8	
36′	— 194,0	0,00555	9 m.	— 76,4	

Soit en moyenne K = 0,00559.

On a donc $\frac{K'}{K} = \frac{0,00559}{0,00288} = 1,94$.

Avec une concentration double d'acide chlorhydrique la vitesse de réaction est donc pratiquement doublée.

La discussion physicochimique qui précède montre bien que ce produit intermédiaire que nous avons appelé acide α-pimarabiétique ne peut être un produit d'isomérisation de l'acide lévopimarique.

Signalons enfin comment on pourrait étudier plus complètement le problème et obtenir avec précision le pouvoir rotatoire des produits d'isomérisation purs. Nous pouvons chercher à déterminer l'équation complète de la courbe expérimentale de variation du

pouvoir rotatoire en fonction du temps en tenant compte de la superposition des 2 phénomènes d'isomérisation; appelons à l'instant t:

x la proportion d'acide lévopimarique de pouv. rot. α_0
y — — α-pimarabiétique — α_1
z — — β-pimarabiétique — α_2
avec $x+y+z=1$.

d'après la loi d'action de masse :

$$1)\qquad -\frac{dx}{dt}=Kx \text{ d'où } x=e^{-kt}$$

en admettant que pour $t=o$ $x_o=1$ $y_o=z_o=0$.

$$2)\qquad \frac{dz}{dt}=K'y=-\frac{dx}{dt}-\frac{dy}{dt}=Kx-\frac{dy}{dt}$$

donc :

$$K'y+\frac{dy}{dt}=Kx=Ke^{-kt}$$

la résolution de cette équation différentielle nous donne :

$$3)\qquad y=\frac{K}{K-K'}[e^{-k't}-e^{-kt}]$$

Or : $(\alpha)=(\alpha)_0x+(\alpha)_1y+(\alpha)_2z=(\alpha)_0x+(\alpha)_1y+(\alpha)_2(1-x-y)$

donc :

$$4)\quad (\alpha)-(\alpha)_2=[(\alpha)_0-(\alpha)_2]e^{-kt}+[(\alpha)1-(\alpha)_2]\frac{K}{K-K'}(e^{-k't}-e^{-kt})$$

Telle est l'équation de la courbe de variation du pouvoir rotatoire en fonction du temps.

Par un nombre suffisant de déterminations on pourrait déterminer les valeurs α_1, K et K' qui ne nous sont qu'approximativement connues.

Isomérisation par l'acide acétique. — Nous avons signalé, dans une précédente communication, cette isomérisation qui a permis la séparation de l'acide dextropimarique. Nous avons confirmé ce fait par l'étude de l'isomérisation de l'acide lévopimarique pris en solution acétique à 2,5 0/0.

1° A froid l'isomérisation a lieu lentement; en 2 heures le pouvoir rotatoire s'abaisse de —274,8 à —261,2;

2° A 100° l'isomérisation est totale en 40 minutes, le pouvoir rotatoire est devenu :

$(\alpha)_J$	$(\alpha)_V$	$(\alpha)_I$
— 61°6	— 68°4	127°6

le produit d'isomérisation, précipité par l'eau puis recristallisé dans l'alcool, ne nous a donné que de l'acide β-pimarabiétique presque pur $(\alpha)_J = -93°,2$. Nous attribuons la faiblesse du pouvoir rotatoire en solution acétique à l'existence d'une combinaison acétique (1).

Application de l'étude précédente à l'analyse des acides pimariques.

Dans une précédente communication, nous avons trouvé que l'acide pimarique était uniquement constitué par de l'ac. dextropimarique et de l'acide lévopimarique. Notre preuve était basée sur l'étude des dispersions rotatoires. Nous avons signalé que cette méthode laissait subsister un doute : un 3e constituant pourrait exister dans le mélange, à la condition (qui n'est pas complètement impossible ici), que les cordes des dispersions rotatoires relatives aux longueurs d'ondes étudiées viennent converger avec les cordes correspondantes des acides dextro et lévopimariques.

L'étude de l'isomérisation de fractions d'acide pimarique va nous permettre de lever ce doute.

Dans le tableau I sont inscrits, en regard des résultats fournis par l'acide lévopimarique, ceux fournis dans les mêmes conditions par deux fractions d'acide pimarique :

1° La fraction A est très lévogyre $[(\alpha)_J = -247,0]$. Si elle ne contient que les 2 acides pimariques leurs proportions respectives sont :

Acide lévopimarique	$[(\alpha) = -283,4]$	$x = 0,897$
Acide dextropimarique	$[(\alpha) = -63,5]$	$1 - x = 0,103$.

(1) Nous devons rappeler ici, que Vesterberg, dans son étude des acides du galipot, régénérait l'acide pimarique de son sel de soude par l'acide chlorhydrique et faisait cristalliser à chaud le produit obtenu dans l'acide acétique. Nous concevons qu'il a fallu à ce savant beaucoup de chance pour arriver à extraire, dans ces conditions, un peu d'acide lévopimarique et que tous ses efforts soient restés vains pour obtenir à nouveau ce constituant pourtant abondant du galipot.

De ces deux acides, l'acide lévopimarique seul va se transformer en suivant exactement la même loi que s'il était seul. — On doit donc trouver un maximum pour le pouvoir rotatoire après 24 heures et ce maximum doit être égal à :

$$(\alpha)_D = -0,897 \times 76^{\circ}4 + 0,103 \times 63^{\circ}5 = -61,69$$

l'expérience nous fournit, en effet, un maximum au bout de 24 heures égal à : —61,60;

2° De même une fraction B peu lévogyre qui donne initialement :

$$(\alpha)_D = -72,8$$

donne après une isomérisation de 24 heures, *un maximum dextrogyre* égal à :

$$(\alpha)_D = +7^{\circ}6$$

Le calcul nous conduirait à prévoir $+8^{\circ},3$.

On peut, d'autre part, vérifier que la loi d'isomérisation du mélange est exactement la même que pour l'acide lévopimarique pur. Si donc, le mélange contenait, en quantité notable, un autre acide que les acides désignés, ce corps devrait ne pas être isomérisable et avoir exactement les propriétés optiques de l'acide dextropimarique, — mais nous ne voyons alors rien qui puisse le distinguer de cet acide.

Nous pouvons donc conclure aujourd'hui avec certitude que l'acide pimarique contient exclusivement les acides dextro et lévopimariques.

Conclusion. — Dans cette note nous avons montré que la chaleur, l'acide acétique et surtout l'acide chlorhydrique, isomérisent vivement l'acide lévopimarique pour le transformer en acides abiétiques.

Avec l'acide chlorhydrique, on peut nettement saisir deux stades successifs d'isomérisation que nous désignons par les noms d'acides α et β pimarabiétiques.

Nous avons pu isoler l'acide β pimarabiétique et l'identifier avec l'acide abiétique pur extrait par Schultz de la colophane isomérisée.

Nous avons pu suivre physicochimiquement ces transformations et prouver que nous avions bien de simples réactions d'isomérisation.

Enfin, l'étude d'isomérisation de fractions diverses d'acide

pimarique nous a permis de certifier la conclusion que nous avions déjà tirée d'autres considérations : l'acide pimarique est bien le mélange exclusif d'acide lévopimarique et d'acide dextropimarique.

N° 75. — Sur les causes de variation de la teneur en zinc des animaux vertébrés : Influence de l'âge; par **MM. Gabriel BERTRAND** et **R. VLADESCO**.

(8.7.1921).

Nous avons attiré l'attention, dans une note récente, sur la grande variabilité de la teneur en zinc des organes du cheval et nous avons émis l'hypothèse que cette variabilité devait être en rapport avec la mobilité et le rôle physiologique du métal (1).

Partant de cette hypothèse, nous avons entrepris de rechercher quelle est la cause ou quelles sont les causes dont dépendent les différences de richesses en zinc de l'organisme. Nous avons commencé par examiner l'influence de l'âge.

Il fallait naturellement nous attendre à rencontrer ici, comme première difficulté, l'interférence possible de plusieurs causes réunies de variation dont l'une pouvait l'emporter en importance sur celle que nous voulions déterminer. Afin d'amoindrir autant que possible les effets de cette interférence, nous nous sommes procurés des séries d'animaux élevés ensemble et soumis au même régime. Nous avons, d'autre part, étendu nos recherches à plusieurs espèces très différentes.

Les résultats que nous publions aujourd'hui se rapportent aux vertébrés : le lapin et le cobaye, élevés par nous au laboratoire, la souris, provenant des élevages de M. le Dr Borrel à l'Institut d'hygiène de Strasbourg, la poule, originaire du poulailler de l'Institut Pasteur à Garches, l'ide (Idus orfus V. C.) et la tanche, des aquariums de la maison Dagry; enfin, nous avons joint à cette collection d'animaux dont nous connaissions l'origine, l'âge et le mode d'alimentation, deux harengs d'un même lot de pêche, d'âge inconnu, mais de taille très inégale.

Tous ces animaux ont été tués par le chloroforme, sauf bien entendu les harengs; on les a nettoyés avec soin à la surface, puis, quand ils étaient devenus rigides, pour ne pas perdre le sang, on les a divisés et mis à sécher à l'étuve. On n'a pas

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1921, (4), t. 29, p. 53.

manqué de vider, dans tous les cas, le tube digestif. Quand la dessication a été complète, on a pulvérisé à part chaque animal ou, lorsque les individus étaient trop petits, chaque groupe d'animaux, en se servant d'un mortier de porcelaine. Les poils et les plumes ont été enlevés au début des opérations, séchés et pesés séparément. Il n'aurait pas été possible d'en obtenir le mélange homogène avec le reste du corps. Pour la suite des expérience, on en a ajouté une portion aliquote à la poudre d'organes. Les dosages de zinc ont porté ainsi sur des échantillons moyens du corps de chaque espèce quand les individus étaient de grande taille, sur le corps entier ou un mélange de plusieurs corps quand les individus étaient plus petits. La méthode suivie a été la même que pour les organes du cheval : destruction complète des substances organiques par ébullition avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, séparation préalable du métal à l'état de zincate de calcium, transformation en sulfure, puis en sulfate anhydre et pesée (1).

La conclusion la plus générale, mais non absolue, qui se dégage de ces résultats (voir le tableau ci-dessous) est que *la teneur du corps en zinc présente un maximum dans le jeune âge*. C'est du moins ce qui ressort d'une manière frappante des résultats obtenus avec les séries bien espacées de souris et de poules, ce que l'on voit encore nettement quand on compare les chiffres fournis par l'Idus orfus.

Chez le lapin, où la teneur en zinc varie très lentement, nous n'avons pas encore pu étendre assez nos expériences pour connaître la courbe représentative du phénomène.

D'autre part, il apparaît que chez le cobaye, le hareng et la tanche, ce n'est pas au moment de la naissance, mais après une certaine période de développement que l'on trouve le chiffre de zinc le plus élevé.

Ces premières conclusions sont différentes de celle que S. Giaya a formulée l'année dernière en rapportant les résultats de ses recherches toxicologiques (2). Selon lui, la proportion de zinc « augmente avec l'âge du sujet ». Faisons remarquer, avant d'aller plus loin, que cette conclusion, appliquée à l'homme, repose sur l'analyse des viscères et non sur celle du corps entier; ensuite, qu'elle ne semble pas aussi nette quand on examine la série

(1) *Bull. Soc. Ch.* (4), 1921, t. **29**, p. 53.
(2) *C. R.*, 1920, t. 170, p. 906.

entière des résultats publiés par S. Giaya (1) que la sélection donnée par lui dans les Comptes rendus de l'Académie. La série entière présente des irrégularités analogues à celles que nous avons rencontrées nous-mêmes chez les animaux.

Espèces.	Age.	Poids d'un individu (2).	Zn p. 100 gr. de mat. fraîche.
		gr	mgr
Souris (10 individus)	3 jours	2,55	3,5
— (12 —)	2 semaines	4,41	2,8
— (6 —)	3 —	3,98	3,0
— (3 —)	2 mois	12,36	2,5
— (5 —)	1 an	11,74	3,5
— (2 —)	2 ans	21,15	4,2
Lapin (2 embryons)	»	10,5	4,4
— (8 —)	»	31	3,1
—	9 jours	116,5	4,0
—	1 mois	408	4,5
—	2 —	1111	4,4
—	4 —	2828	4,9
Cobaye	4 jours	75	2,3
—	adulte	592	5,6
Poule	1 an	1605	31,4
—	2 ans	1390	8,7
—	3 —	1735	7,7
—	4 —	1615	3,2
—	5 —	2585	9,3
Ide (5 individus)	7 mois	5	14,2
—	19 —	79	3,6
—	33 —	284	1,8
Tanche (5 individus)	7 mois	8,0	6,0
— (2 —)	19 —	13,7	8,1
—	33 —	47,8	8,8
—	7 ans	706	3,1
Hareng	»	69	2,2
—	»	122	5,0

(1) *Thèse de Pharmacie*, Paris, 1920.

(2) Lorsque l'expérience porte sur plusieurs individus à la fois, nous donnons le poids moyen.

Ces remarques faites, il est possible, et même probable, que la richesse en zinc, après avoir atteint une valeur maxima à la naissance ou quelque temps après, diminue graduellement, se fixe plus ou moins autour d'un minimum, et recommence à croître au moment de la vieillesse. Déjà, dans les séries d'expériences portant sur la souris et sur la poule, nous voyons apparaître chez les individus les plus âgés un relèvement très appréciable de la teneur en zinc. Nos résultats, arrivés à ce point, se raccorderaient alors avec ceux de S. Giaya.

N° 76. — Sur le dosage du brome dans les eaux salées; par MM. P. LEBEAU et M. PICON.

(24.6.1921).

Un procédé volumétrique de dosage du brome dans l'eau de mer et dans les eaux mères de salines a déjà été décrit par Louis Figuier en 1851 (*Ann. chim. phys.* (3), t. **33**, p. 303).

Il est basé sur l'emploi d'une solution titrée de chlore qui sert à déplacer le brome des bromures. Au moment de la mise en liberté du brome, la liqueur prend une teinte jaune très intense qui disparaît par suite du départ du brôme, si le liquide est porté à l'ébullition. Ce départ est facilité par une insufflation d'air.

Il est possible, en faisant des additions progressives de la liqueur de chlore, entre lesquelles on chasse le brome libéré par l'action de la chaleur, d'arriver à ce qu'une nouvelle quantité d'eau de chlore ajoutée ne colore plus en jaune le liquide. Les additions d'eau de chlore doivent toujours être faites après avoir laissé la solution à doser revenir à la température ordinaire. Du volume d'eau de chlore employé, il est facile de déduire la quantité du brome déplacé.

En partant de solutions connues de bromure pur, en opérant dans les conditions les plus favorables, on obtient par la méthode de Figuier, des résultats assez exacts.

Pour des solutions contenant, outre le bromure, 10 0/0 de chlorure de sodium, on observe une erreur par excès qui varie entre 7, 8 0/0 et 11,6 0/0. Avec les solutions à 20 0/0 de chlorure, elle a été de 15,1 0/0. Pour une solution à 30 0/0 de chlorure, on a observé 21,6 0/0 et 25,5 0/0 d'erreur par excès.

Sur les eaux salines diverses, analysées, les erreurs par excès ont atteint de 26,1 à 50 0/0. En particulier, pour des eaux salées

tunisiennes, on a trouvé, au lieu de 2,71 par la méthode pondérale 3,64 et 3,80 par la méthode de Figuier.

Les erreurs proviennent d'abord de la formation d'hydracides au dépens des halogènes libérés. On sait que le chlore et le brome donnent déjà dans l'eau pure à la température de 100°, une quantité appréciable d'acide chlorhydrique ou d'acide bromhydrique.

Dans les solutions salines, bouillant à une température supérieure à 100°, cette décomposition de l'eau s'accentue.

Dans le procédé de dosage volumétrique auquel nous nous sommes arrêtés, on se sert encore de l'eau de chlore pour déplacer le brome, mais au lieu d'éliminer ce dernier par un courant d'air et à chaud, on élimine le brome libéré par des épuisements successifs au moyen du chloroforme.

La totalité des solutions chloroformiques du brome est employée à déplacer l'iode d'une liqueur d'iodure de potassium et l'on dose ensuite l'iode libre par une liqueur titrée d'hyposulfite de soude.

Ce procédé de dosage présente une difficulté provenant de la nécessité de déplacer le brome en n'introduisant que le minimum de chlore en excès. On arrive à ce résultat à l'aide de l'essai préliminaire suivant : On commence par déterminer dans une série de tubes à essai contenant chacun 1 centimètre cube d'eau salée, la quantité d'eau de chlore (eau de chlore diluée titrant $0^{gr}50$ de chlore par litre) nécessaire pour observer un commencement de décoloration. On a vérifié que ce commencement de décoloration s'observait avant qu'on ait introduit le double de la quantité de chlore nécessaire pour déplacer complètement le brome. En divisant par deux le nombre de centimètres cubes d'eau de chlore ajoutée, on a, dans une approximation par défaut, la quantité de liquide à employer pour effectuer le déplacement du brome.

Pour effectuer le dosage, on introduit dans une ampoule à décantation un volume d'eaux mères correspondant à environ 100^{mgr} de brome, en se basant sur les données de l'essai précédent. On additionne de 5 cc. d'acide chlorhydrique à 1/10 (vérifier que l'on a une réaction légèrement acide) puis on ajoute un volume calculé d'une eau de chlore titrant 5 grammes de chlore par litre, soit 10 fois plus forte que la précédente, de manière à déplacer la quantité de brome déduite de l'essai préliminaire.

On ajoute 15 cc. de chloroforme, on agite modérément surtout au premier épuisement, pour éviter la formation d'une émulsion. On décante le chloroforme dans un flacon à large ouverture bouché à l'émeri, de 400 cc., contenant 1 gr. d'iodure de potassium

et 10 cc. d'eau. La décantation du chloroforme dans le flacon s'opère en faisant arriver ce liquide par le tube d'écoulement de l'ampoule à une petite distance de la solution d'iodure de potassium. On lave le tube en ajoutant dans l'ampoule 1 ou 2 cc. de chloroforme, sans agiter, pour éliminer la solution chloroformique de brome qui peut rester sur les parois du tube. On recommence l'épuisement au chloroforme avec 15 cc. et on décante de la même façon. On répète cette opération jusqu'à ce que le chloroforme soit à peine coloré.

Avant de décanter la dernière portion du chloroforme, on ajoute 3 à 5 dixièmes de centimètre cube d'eau de chlore, ce qui devra produire une coloration du liquide aqueux après mélange, si réellement la quantité d'eau de chlore primitivement ajoutée était insuffisante.

On recommence l'épuisement du chloroforme comme précédemment (une à deux fois suivant la coloration) et on ajoute à lin d'opération, au dernier chloroforme décanté, 3 à 5 dixièmes de centimètre cube d'eau de chlore. Si l'on a obtenu une coloration on épuise par le chloroforme; mais s'il ne se produit plus de coloration, on décante le chloroforme sans l'agiter avec le liquide aqueux.

Le flacon contenant la totalité des solutions chloroformiques et la solution d'iodure de potassium est alors agité et on procède ensuite au titrage de l'iode libéré par une solution d'hyposulfite de soude décinormale. Soit n le nombre de cc. de solution d'hyposulfite ajoutée : la quantité de brome contenue dans la prise d'essai est égale à $0^{gr},008\,n$.

Remarques : 1° Si on a introduit dans la liqueur aqueuse un excès d'eau de chlore, l'épuisement chloroformique enlève du chlore et donne des résultats trop élevés.

2° La méthode donne des résultats très satisfaisants, toutes les fois que la quantité de liquide qui doit renfermer au moins 100^{mgrs} de brome ne dépasse pas 25 cc. On aura intérêt toutes les fois que la chose sera possible, à ramener le liquide à ce volume par simple concentration. Dans le cas où le liquide aurait un volume de 200 ou 300 cc., le dosage donnera une erreur par défaut correspondant très sensiblement à 1^{mgr} de brome par 100 cc. de liquide bromé.

3° Il est possible, à la place de l'eau de chlore, d'employer une solution d'hypochlorite de soude diluée au 1/20 en acidulant d'autre part légèrement par l'acide chlorhydrique l'échantillon d'eau salée à analyser.

Les résultats consignés dans le tableau ci-dessous mettent en parallèle les chiffres obtenus par ce dosage volumétrique avec ceux que fournit le dosage pondéral. Ce dernier dosage a été effectué par le procédé suivant assez voisin de ceux de Berglund (*Berichte*, t. **13**, p. 2888. 1885) et de Nattere (*Monatshefte für Chemie*, t. **13**, p. 885; 1892).

Dans une eau mère de salines préalablement additionnée d'acide chlorhydrique et d'hypochlorite en proportions convenables pour assurer la libération complète du brome, on entraîne la totalité de cet élément par un courant d'air, puis on l'absorbe par passage à travers une solution de lessive de soude.

Le brome retenu par la soude est accompagné d'une petite quantité de chlore. La solution alcaline est traitée par l'anhydride sulfureux de manière à ne renfermer que du chlorure et du bromure de sodium. Après élimination de l'acide sulfureux en excès, on précipite par le nitrate d'argent un mélange de bromure et de chlorure d'argent qui est pesé, puis soumis à l'action du chlore, enfin posé de nouveau après sa transformation totale en chlorure.

Eaux-mères de salines.	Brome par litre. Méthode volumétrique.	Brome par litre. Méthode pondérale.
Salins de Giraud (Bouches-du-Rhône) :		
	gr	gr
Eaux-mères dites à 25° B	0,992	0,956
(Exactement à 27° B)	1	0,942
—	0,96	»
—	0,96	»
Salins de Berre (Bouches-du-Rhône) :		
Bassin A	1,43	1,46
—	1,40	1,57
Eaux de 1915 :		
Bassin A	1,56	1,525
—	1,51	»
Bassin B	1,385	1,40
—	1,43	»
Bassin C	1,35	1,36
—	1,332	»

En résumé, cette méthode volumétrique de dosage permet de

déterminer la quantité de brome existant dans un milieu salin complexe avec une approximation voisine de 1 0/0. Elle peut être utilement appliquée toutes les fois qu'il s'agira de suivre dans une opération industrielle l'élimination du brome d'un tel milieu.

N° 77. — Séparation quantitative de l'étain et de l'antimoine en présence d'acide phosphorique; par Mlle **MOURET** et **M. J. BARLOT**.

(6.7.1921).

On a préconisé jusqu'à présent pour la séparation de l'étain et de l'antimoine en solution chlorhydrique un certain nombre de méthodes assez différentes les unes des autres, et que l'on peut grouper de la façon suivante :

1° Déplacement par un élément plus électro-négatif ou décomposition sous l'action du courant électrique; ces deux procédés sont difficilement applicables : les uns donnent des résultats très mauvais (précipitation par le fer, etc.); les autres exigent des précautions nombreuses et de longues manipulations : un récent travail de Foerster (1) ne laisse aucun doute à cet égard;

2° Dans un mélange étain-antimoine, l'étain passe plus facilement à l'état d'oxyde au maximum que l'antimoine; il semble donc possible de doser volumétriquement ce dernier par un oxydant. Pratiquement les résultats sont mauvais;

3° On peut enfin utiliser la propriété que possède l'étain de donner des ions complexes avec facilité; ceci permet de précipiter, ou plus généralement d'éliminer les ions antimoine sans que l'étain soit entraîné. A cette catégorie appartiennent l'ancienne méthode de Plato, et de nombreux autres procédés dans lesquels on emploie des acides assez peu ionisés, tels que les acides oxalique (2), phosphorique (3) et fluorhydrique pour maintenir l'étain en solution; celui-ci doit être à l'état stannique.

La méthode à l'acide fluorhydrique a été récemment développée par des chimistes très autorisés (4). Pourtant elle présente à notre avis, de graves inconvénients; les recherches que nous avons entreprises à ce sujet nous permettent de conclure que la méthode à l'acide phosphorique constitue le procédé a la fois le plus rapide

(1) E. Foerster, *Zeit. f. Elek.*, 1921, t. **27**, p. 10-16.
(2) Clarke, *Chem. Soc.*, 1892, t. **1**, p. **424**.
(3) Vortmann et Metzel, *Zeit. anal. Ch.*, 1905, t. **44**, p. 525.
(4) Kling et Lassieur, *Chimie et Industrie*, 1920, t. **4**, p. 151.

et le plus exact pour faire cette séparation, à condition d'apporter au dosage de l'étain, au sujet duquel les auteurs sont peu explicites, un certain nombre de modifications.

Les imperfections du dosage en milieu fluorhydrique ont justement pour cause l'emploi de cet acide; la nécessité d'utiliser des récipients paraffinés (vases, entonnoirs, pipettes) n'est pas sans présenter de sérieux désavantages; en effet :

a) La précipitation de l'antimoine en solution diluée est beaucoup plus rapide à chaud qu'à froid; or il est impossible de faire agir l'hydrogène sulfuré à chaud si le vase où se fait la réaction est paraffiné;

b) Il est très difficile de récupérer complètement le précipité de sulfure d'antimoine qui adhère à la paraffine; bien que ce dépôt ne soit pas très considérable il ne peut être négligé.

Nous nous sommes définitivement arrêtés au mode opératoire suivant qui nous a donné toute satisfaction.

L'alliage étain-antimoine est attaqué par l'eau régale; on évapore presque à sec et on reprend par l'acide chlorhydrique concentré et chaud pour redissoudre complètement le mélange; dans la solution étendue d'un égal volume d'eau on ajoute de l'acide phosphorique; d'après un grand nombre d'essais il semble qu'on ne puisse pas descendre au-dessous de 4 grammes à 4 gr. 1/2 d'acide orthophosphorique cristallisé par centigramme d'étain en solution dans 50 centimètres cubes d'eau environ; un grand excès d'acide ne diminue en rien la précision du dosage.

On fait passer à chaud (80° à 90°) un courant d'hydrogène sulfuré pendant une demi-heure; l'antimoine précipite entièrement à l'état de sulfure; on laisse reposer pendant un quart d'heure, on filtre et lave à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. On peut peser approximativement ce précipité de sulfure soit sur double filtre, soit sur creuset de Gooch après dessiccation dans un courant de gaz carbonique, mais la précision du dosage électrolytique en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine est de beaucoup supérieure; l'intensité du courant ne doit pas dépasser un demi-ampère sous 2 volts à 2 volts 5, sinon on obtient un dépôt qui se détache facilement de la cathode et tombe au fond du vase.

La solution phosphorique contenant l'étain est portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré; on laisse refroidir et on précipite par le cupferron. Le précipité que donne le cupferron étant très volumineux doit être fait sur une quantité de solution renfermant au plus $0^{gr},04$ d'étain. On verse le cupferron ammo-

niacàl en agitant constamment; la précipitation est achevée lorsque le précipité devient floconneux; on filtre et lave à l'eau froide. Après séchage à froid dans le vide on calcine et on pèse.

Voici, à titre d'indication, un certain nombre de résultats obtenus avec des teneurs très variables en étain et antimoine :

Théorie.		Résultats.	
Antimoine.	Etain.	Antimoine.	Etain.
0,0200	0,0185	0,0207	0,0178
0,0638	0,0652	0,0641	0,0650
0,1135	0,0138	0,1134	0,0130
0,0970	0,0103	0,0964	0,010
0,0142	0,0557	0,0148	0,0552
0,0113	0,0634	0,0112	0,0629

(Fait à l'Ecole de Chimie de la Faculté des sciences de Besançon).

N° 78. — Sur l'indice d'acétyle des matières grasses; par M. Émile ANDRÉ.

(27.5.1921.)

En 1887, Benedikt et Ulzer (1) ont appliqué à l'étude des acides gras à fonction alcool la réaction d'acétylation. Ces auteurs pensaient que l'anhydride acétique, mis à réagir avec un composé possédant à la fois une fonction alcool et une fonction acide carboxylé, éthérifiait la fonction alcool sans agir sur la fonction acide. Par suite, l'éther-sel à fonction mixte ainsi obtenu, était susceptible : 1° de se combiner avec la potasse par sa fonction acide; 2° d'être saponifié à chaud, par le même réactif, avec formation d'acétate de potasse. Un premier titrage acidimétrique direct permettait de déterminer l'indice de saturation, un deuxième titrage acidimétrique par reste, opéré en faisant réagir à chaud un excès de solution alcoolique de potasse titrée; donnait la somme des indices de saturation et de saponification et permettait de connaître l'indice de saponification lui-même. Benedikt et Ulzer donnèrent le nom d'indice d'acétyle à cette nouvelle « constante » des matières grasses; elle représentait le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour saturer l'acide acétique fournit *par 1 gr. d'acides gras acétylés.*

(1) *Mon. f. Ch.*, 1887, t. 8, p. 41-48.

Quelques années plus tard, Lewkowitsch (1) a repris l'étude du procédé de Benedikt et Ulzer et a montré que plusieurs causes d'erreur assez graves leur avaient échappé.

L'action de l'anhydride acétique sur les acides gras n'est pas limitée à l'éthérification des fonctions alcool; si l'on soumet à l'action de ce réactif les acides caprique, laurique, palmitique, stéarique, cérotique et oléique, on constate que la méthode de Benedikt et Ulzer est en défaut puisqu'elle permet de mettre en évidence, pour chacun de ces acides un indice d'acétyle qui n'est pas négligeable.

Les réactions parasites qui accompagnent l'éthérification des fonctions alcool sont assez nombreuses. Il se forme :

1° Des anhydrides mixtes R-CO-O-CO-CH^3.

Composés instables facilement dédoublés par l'action de l'eau à l'ébullition. Ils ne paraissent pas apporter de cause d'erreur dans la détermination de l'indice d'acétyle (2);

2° Des anhydrides symétriques R-CO-O-CO-R.

Composés beaucoup plus stables que les précédents; ils ne sont pas dédoublés par l'eau bouillante; ce sont eux qui apportent la cause d'erreur la plus grave dans la méthode de Benedikt et Ulzer;

3° Enfin les acides à fonction alcool peuvent, sous l'influence de la chaleur, soit se transformer en composés polymères complexes, la fonction alcool d'une molécule étant éthérifiée par la fonction acide d'une molécule semblable, soit donner des lactones, si leur constitution se prête à la formation de ces composés.

Pour toutes ces raisons, il est préférable de déterminer l'indice d'acétyle en faisant agir l'anhydride acétique sur les glycérides c'est-à-dire sur les corps gras eux-mêmes. Un glycéride de la forme générale :

$$\left.\begin{array}{l} R\text{-}CHOH\text{-}(CH^2)^n\text{-}COO \\ R\text{-}CHOH\text{-}(CH^2)^n\text{-}COO \\ R\text{-}CHOH\text{-}(CH^2)^n\text{-}COO \end{array}\right\rangle C^3H^5$$

devient après acétylation :

$$\left.\begin{array}{l} R\text{-}CH(CH^3CO^2)\text{-}(CH^2)^n\text{-}COO \\ R\text{-}CH(CH^3CO^2)\text{-}(CH^2)^n\text{-}COO \\ R\text{-}CH(CH^3CO^2)\text{-}(CH^2)^n\text{-}COO \end{array}\right\rangle C^3H^5$$

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1890, p. 660.

(2) Tous les auteurs ne partagent cependant pas cet avis. Cf. *Bull. sciences pharm.*, 1908, t. 15, p. 441.

La triricinoléine est transformée, dans ces conditions, en triacétylricinoléine.

De semblables molécules possèdent deux catégories de fonctions éther-sel : les fonctions éther-sel glycérine-acide gras et les fonctions éther acétique d'alcool à fonction complexe. Le dosage direct de la quantité de potasse nécessaire pour saponifier chacune de ces deux catégories de fonctions n'apparaît pas à première vue comme possible. Aussi Lewkowitsch (1) a-t-il proposé de mettre à profit la double propriété que possède l'acide acétique d'être soluble dans l'eau et d'être entrainable par la vapeur. On pratique, d'une part, un dosage d'acides solubles ou d'acides volatils (au choix) sur le corps gras acétylé, d'autre part un dosage identique sur le corps gras lui-même. La différence entre les deux dosages représente l'acide acétique fixé par acétylation. L'auteur donne le nom d'indice d'acétyle au nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour saturer l'acide acétique fourni par la saponification de *1 gr. de graisse ou d'huile acétylée.* Sa méthode écarte les causes d'erreur qui avaient échappé à Benedikt et Ulzer mais elle est longue et délicate (2).

Au cours de l'étude d'une série d'échantillons d'huile de pépins de raisin, nous avons adopté, pour déterminer l'indice d'acétyle, une méthode à la fois plus simple et plus précise.

Il est possible, quand on connaît l'indice de saponification d'une matière grasse et l'indice de saponification de la même substance acétylée, de calculer avec précision son indice d'acétyle.

Rappelons que l'indice de saponification que nous désignerons, dans ce qui va suivre, par la lettre S, représente le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour saponifier 1 gr. de graisse ou d'huile. De la même façon, l'indice de saponification d'une matière grasse acétylée représente le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour saponifier un gramme de cette dernière substance. Nous désignerons par S' cette quantité.

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1897, p. 503.

(2) Lewkowitsch s'est fait à lui-même une objection dont il paraît avoir exagéré la portée. Dans une huile devenue acide, il peut exister, dit-il, des monoéthers ou des diéthers de la glycérine; $R\text{-}COO\text{-}C^3H^5 = (OH)^2$ et $(R\text{-}COO)^2 = C^3H^5\text{-}OH$. Ces composés provenant d'une hydrolyse partielle des triglycérides peuvent être éthérifiés par l'anhydride acétique, aussi ne doit-on pas considérer l'indice d'acétyle comme une constante chimique mais comme une variable.

En fait, on n'a jamais signalé jusqu'ici la présence de monoglycérides dans aucun corps gras et l'on n'a rencontré de diglycérides que dans un seul cas, celui où Reimer et Will ont retiré d'une huile de colza ancienne de la diérucine (*D. ch. G.*, 1889, t. 18, p. 3322).

Lorsqu'une huile ou graisse contient des glycérides d'acides gras à fonction alcool, l'acétylation augmente son indice de saponification et l'on a $S' > S$.

Nombre d'auteurs se sont parfois contentés, pour éviter de faire deux dosages d'acides volatils ou d'acides solubles, de déterminer seulement l'indice de saponification S'. Normann (1) propose même de désigner sous le nom d'indice d'oxhydrile la différence $S' - S$ et de ne pas pousser plus loin.

La quantité $S' - S$, que nous appellerons A_1, ne représente pas l'indice d'acétyle. En effet, 1 gr. d'huile acétylée ne contient pas 1 gr. d'huile; l'acétylation a fait subir à la matière grasse une augmentation de poids; par suite ce n'est pas la quantité de potasse S qu'il faudrait retrancher de S' mais une quantité plus petite. Si nous désignons par A la valeur réelle de l'indice d'acétyle, la différence $S' - S$ lui est inférieure d'une quantité qui nous est inconnue.

Il existe entre A_1, S et A une relation mathématique simple permettant, lorsqu'on connaît les deux premières de ces valeurs, de calculer la troisième. On peut établir cette relation par le raisonnement suivant :

1° Éthérifier un alcool par l'acide acétique c'est remplacer un groupement oxhydrile -OH, dont le poids est de 17 grammes par le groupement CH^3-COO dont le poids est de 59 grammes et augmenter le poids de la molécule de $59 - 17 = 42$ grammes.

2° Pour saponifier, dans une molécule-gramme, une fonction éther acétique, il faut employer 56 grammes de KOH. Pour une substance acétylée dont 1 gramme exige, pour être saponifié, $0^{gr},056$ de KOH, on est en droit de conclure que cette quantité de 1 gramme représente $(1 - 0^{gr},042)$ de l'alcool primitif; un éther acétique dont 1 gramme nécessite n gramme de KOH pour être saponifié représente donc $\left(1 - \frac{n}{0,056} \times 0^{gr},042\right)$ de l'alcool lui-même.

Appelons λ le rapport $\frac{42}{56}$ par lequel il faut multiplier l'indice de saponification d'un éther acétique pour déterminer la « surcharge acétique » de l'alcool dont il dérive (2).

(1) *Chemische Revue f. Fett. u. Harz. Ind.*, 1912, t. **19**, p. 205. *Zentralbl.*, 1912, t. **2**, p. 1579.

(2) Pour la commodité du calcul, nous avons adopté les poids atomiques $K = 39$, $O = 16$, $H = 1$, $C = 12$. Ces chiffres ne sont pas rigoureusement exacts pour K, H et C; ils sont cependant d'usage courant dans les ouvrages didactiques et sont ceux adoptés par la pharmacopée officielle.

Connaissant λ, l'indice de saponification S et l'indice de saponification S', on possède tous les éléments nécessaires pour calculer l'indice d'acétyle A.

La quantité de potasse $S' - S = A_1$, a servi à saponifier des fonctions éther acétique et correspond à une surcharge $A_1 \lambda$. En retranchant de S' une quantité de potasse S, nous avons retranché une quantité trop élevée; pour saponifier $(1 - A_1 \lambda)$ gr. de matière grasse primitive, il faut seulement $(1 - A_1 \lambda)$ S de KOH. La quantité $A_1 \lambda S$ appartient à l'indice d'acétyle et doit être ajoutée à A_1. En répétant pour elle le même raisonnement que pour A_1, nous trouvons un deuxième terme de correction $A_1 \lambda^2 S^2$ et, en continuant ainsi de proche en proche nous obtenons la relation :

$$A = A_1 (1 + \lambda S + \lambda^2 S^2 + \lambda^3 S^3 + \lambda^4 S^4 + \ldots\ldots)$$

L'ensemble des termes λS, $\lambda^2 S^2$, $\lambda^3 S^3$, $\lambda^4 S^4$... est une progression géométrique dont le premier terme λS est la raison; il est inférieur à l'unité car $\lambda = 0,75$ et S varie entre 0,150 et 0,270 pour presque toutes les matières grasses connues. La valeur vers laquelle tend la somme de cette progression est : $\frac{\lambda S}{1 - \lambda S}$. En substituant cette valeur dans la formule I, et en remplaçant A_1 par $(S' - S)$, il vient :

$$A = S' - S\left(1 + \frac{\lambda S}{1 - \lambda S}\right)$$

et en simplifiant le facteur entre parenthèses :

$$\text{II.} \quad A = S' - S\left(\frac{1}{1 - \lambda S}\right)$$

où $\lambda = 0,75$ est une constante particulière à tous les éthers acétiques, S l'indice de saponification de la matière grasse et S' l'indice de saponification de la même substance acétylée.

La méthode que nous proposons est plus rapide et plus simple que celle de Lewkowitsch; l'indice de saponification est une constante chimique que l'on peut facilement déterminer avec exactitude tandis que le dosage des acides volatils ou des acides solubles n'offre ni la même facilité ni la même garantie.

Voici, à titre d'exemple, les chiffres comparés que nous ont fourni les deux méthodes pour deux échantillons d'huile de ricin et cinq échantillons d'huile de pépins de raisin; leur concordance est très satisfaisante, les valeurs obtenues par le calcul à partir de

S et de S′ sont toujours un peu plus faibles, nous estimons que ce sont elles qui offrent les meilleures garanties d'exactitude :

Huiles.	Méthode Lewkowitsch.	Calculé à partir de S et de S′.
Ricin extraite au laboratoire des graines du R. zanzibarensis	146,9	144,7
Ricin commerciale	137,2	136,1
Raisin blanc (Touraine)	21,5	20,8
Raisin rouge (Touraine) n° 1	21,6	20,4
» » » n° 2	30,0	29,6
Raisin rouge (Italie)	30,7	29,2
» » (France méridionale)	52,1	19,4

Pour faciliter les calculs, nous avons dressé une table des valeurs de $\frac{1}{1-\lambda S}$ pour S variant de 0,160 à 0,260.

0,160	1,136	0,170	1,146	0,180	1,156	0,190	1,166	0,200	1,176
1	1,137	1	1,147	1	1,157	1	1,167	1	1,177
2	1,138	2	1,148	2	1,158	2	1,168	2	1,178
3	1,139	3	1,149	3	1,159	3	1,169	3	1,180
4	1,140	4	1,150	4	1,160	4	1,170	4	1,181
5	1,141	5	1,151	5	1,161	5	1,171	5	1,182
6	1,142	6	1,152	6	1,162	6	1,172	6	1,183
7	1,143	7	1,153	7	1,163	7	1,173	7	1,184
8	1,144	8	1,154	8	1,164	8	1,174	8	1,185
9	1,145	9	1,155	9	1,165	9	1,175	9	1,186
0,210	1,187	0,220	1,198	0,230	1,208	0,240	1,219	0,250	1,231
1	1,188	1	1,199	1	1,210	1	1,221	1	1,232
2	1,189	2	1,200	2	1,211	2	1,222	2	1,233
3	1,190	3	1,201	3	1,212	3	1,223	3	1,234
4	1,191	4	1,202	4	1,213	4	1,224	4	1,235
5	1,192	5	1,203	5	1,214	5	1,225	5	1,236
6	1,193	6	1,204	6	1,215	6	1,226	6	1,238
7	1,194	7	1,205	7	1,216	7	1,227	7	1,239
8	1,195	8	1,206	8	1,217	8	1,228	8	1,240
9	1,196	9	1,207	9	1,218	9	1,230	9	1,241
								0,260	1,242

On peut voir, d'après ces chiffres, que la différence S′ — S est loin de représenter l'indice d'acétyle puisque le facteur par lequel elle doit être multipliée varie de 1,136 à 1,242 suivant la valeur de S.

Au point de vue pratique, nous tenons à appeler l'attention des chimistes sur quelques points particuliers concernant la préparation des matières grasses acétylées. L'expérience nous a montré qu'il est essentiel, si l'on veut obtenir des résultats exacts, d'employer de l'anhydride acétique récemment distillé passant entièrement entre 135 et 138°. Les portions à point d'ébullition inférieur, celles qui passent entre 130 et 135° par exemple ne permettent pas d'obtenir une acétylation complète; à fortiori, l'anhydride acétique commercial ne peut pas être employé directement.

Nous avons essayé d'appliquer à l'huile de ricin et à l'huile de pépins de raisin, la méthode d'acétylation utilisée par Bougault (1) pour acétyler les acides junipérique et sabinique. Au cours de son intéressant travail sur les cires de conifères, effectué en collaboration avec Bourdier, cet auteur a montré que l'acétylation des deux nouveaux acides alcools, découverts par lui, réussissait mieux en employant l'acide acétique additionné d'une petite quantité d'HCl qu'en employant l'anhydride acétique. Nous avons constaté, au contraire, que cette méthode ne donne pas de bons résultats avec les huiles de ricin et de pépins de raisin; l'huile acétylée obtenue est beaucoup plus colorée et, d'autre part, l'acétylation n'est jamais complète, même en employant un grand excès d'acide acétique.

Au sujet de la définition de l'indice d'acétyle donnée par Lewkowitsch, on peut se demander pourquoi les résultats sont exprimés en milligrammes de potasse et rapportés à 1 gramme de graisse ou d'huile acétylée. En bonne logique, l'indice d'acétyle devrait exprimer la quantité d'acide acétique que peut fixer 1 gramme de graisse ou d'huile. Cette définition serait conforme à celle de l'indice de saponification et de l'indice d'iode; elle aurait l'avantage d'apporter plus d'ordre dans les méthodes d'analyse chimique des matières grasses.

Si nous désignons par α l'indice d'acétyle ainsi défini, le calcul qui permet de passer de A (indice d'acétyle selon Lewkowitsch) à α est très simple :

1° 56 grammes de KOH saturant 60 grammes d'acide acétique, l'indice d'acétyle A multiplié par le rapport $\frac{60}{56} = 1,071$ donne un indice α_1 exprimé en acide acétique.

(1) Bougault et Bourdier, *Journ. de Ph. et de Ch.* (6), 1909, t. 30, p. 16. Bougault, *ibid.* (7), 1910, t. 1, p. 425.

2° Nous savons, d'autre part (1), que 1 gramme d'un éther acétique dont la saponification nécessite A milligrammes de KOH représente $(1 - A\lambda)$ gramme de l'alcool éthérifié.

Si donc $1 - A\lambda$ gramme d'huile fixe α_1 d'acide acétique nous concluons que 1 gramme en fixe une quantité α donnée par la relation $\alpha = \frac{\alpha_1}{1 - A\lambda}$, ou, en remplaçant α_1 par $A \times 1{,}071$ et λ par 0,75 $\alpha = \frac{A \times 1{,}071}{1 - A \times 0{,}75}$.

Cette formule appliquée aux indices d'acétyle que nous avons déterminés fournit de nouvelles valeurs dont nous donnons ci-dessous le tableau.

Huiles	Indices d'acétyle exprimés : en milligr. de KOH et rapportés à 1 gr. d'huile acetylée.	en milligr. d'acide acetiq. et rapportés à 1 gramme d'huile.
Ricin extraite du laboratoire des graines du R. zanzibarensis....	111,7	173,8
Ricin commerciale.....	136,1	162,3
Raisin blanc (Touraine).....	20,8	22,6
Raisin rouge (Touraine) n° 1.....	20,1	22,2
» » » n° 2.....	29,[illegible]	32,4
Raisin rouge (Italie).....	29,2	32,0
« « (France méridionale)	49,4	54,9

Mais, peut-être estimera-t-on qu'il vaut mieux s'en tenir jusqu'à nouvel ordre à la définition de Lewkowitsch parce qu'elle a été adoptée par le congrès de chimie appliquée tenu a Rome en 1907; il n'en reste pas moins vrai que celle que nous proposons est certainement plus logique.

(1) Voir ci-dessus page 749.

ÉLECTROANALYSE RAPIDE

Conférence faite devant la Société Chimique de France, le 10 juin 1921.

Par M. Arnold LASSIEUR

Les méthodes que nous employons en chimie analytique tirent leur valeur non seulement de l'exactitude des résultats qu'elles fournissent, mais aussi de la facilité et de la rapidité de leur exécution. A cet égard, les procédés classiques d'électrolyse, employés encore le plus souvent aujourd'hui, ont été, depuis déjà un certain nombre d'années, l'objet de perfectionnements importants. Ces perfectionnements, s'ils n'ont rien ajouté à l'exactitude des déterminations, permettent d'effectuer celles-ci dans un temps extrêmement réduit, et en outre ils rendent possible des séparations que les anciennes méthodes ne permettent pas. Ces méthodes d'électroanalyse rapide sont très employées à l'étranger ; en France, elles le sont beaucoup moins, aussi n'avons nous pas cru inutile, M. Kling et moi d'attirer l'attention sur elles en montrant les services qu'elles peuvent rendre.

Quand on électrolyse la solution d'un sel métallique, on observe dans la couche liquide avoisinant la cathode un appauvrissement en ions métalliques. Ceux-ci sont précipités sur l'électrode plus rapidement qu'ils n'y arrivent, par suite dans cette région, les ions métalliques, se trouvant en trop petit nombre pour conduire la totalité du courant, l'électrolyse de l'eau intervient, les ions hydrogènes se substituant aux ions du métal insuffisants, d'où dégagement plus ou moins important d'hydrogène à la cathode.

Indépendamment de la mauvaise utilisation du courant qui résulte de ce phénomène, le dépôt métallique obtenu est spongieux, n'adhère pas et ne saurait être pesé avec sécurité. Cet état

spécial de dépôt parait être dû à la formation d'hydrures instables; on doit donc s'efforcer d'éviter cette production parasite d'hydrogène. On y réussit dans l'électrolyse ordinaire en employant de faibles densités de courant, la diffusion suffisant à amener les ions métalliques en quantité suffisante au voisinage de la cathode. Cette manière de procéder rend les opérations longues, si on utilise les électrodes habituelles de petites dimensions, relativement peu coûteuses, mais ne permettant d'employer que de faibles courants, ou oblige, pour rendre les opérations plus rapides, à se servir d'électrodes à grande surface, fort dispendieuses, mais pouvant supporter de forts courants. Si on vient à agiter convenablement l'éléctrolyte, on maintient le liquide homogène et la plus grande partie du courant est employée au dépôt du métal, d'où diminution considérable de l'hydrogène dégagé et obtention de dépôts présentant une adhérence convenable, même en utilisant de grandes densités de courants. Cette agitation de l'électrolyte présente encore un autre intérêt, elle permet d'effectuer des séparations. On sait qu'un métal se dépose quand il existe entre la cathode et le liquide avoisinant une certaine différence de potentiel minimum déterminée pour chaque métal. On peut donc, tout au moins théoriquement, déposer le métal correspondant à la plus basse tension, puis, ce premier dépôt obtenu, élever la tension pour déposer un second métal et ainsi de suite. En réalité les choses ne se passent pas aussi simplement; les tensions correspondant aux différents métaux sont assez voisines, elles diffèrent les unes des autres de fractions de volt, il faut donc pouvoir les mesurer avec précision et les maintenir sensiblement constantes pendant toute la durée de l'électrolyse, ceci ne constitue qu'une difficulté d'ordre expérimental, assez facile à surmonter, mais il existe un empêchement véritable qui s'oppose à la réussite de ces séparations quand on emploie des électrodes fixes. En effet, dans ce cas, la différence de potentiel entre la cathode et la couche de liquide voisine est variable suivant le point de l'électrode considéré, d'où impossibilité de fixer une valeur qui n'est pas définie. Si au contraire on agite convenablement le liquide par rotation d'une électrode ou par tout autre moyen, la différence de potentiel entre la cathode et le liquide voisin prend une valeur fixe quel que soit le point du liquide considéré, on peut alors envisager la possibilité de séparations par la méthode dite « des potentiels gradués ». Sand, en Angleterre, et Fischer, en Allemagne, se sont occupés très longuement de cette question et ont obtenu des résultats extrêmement remarquables.

Ainsi donc nous avons deux questions distinctes à examiner :

1° Le dépôt rapide des métaux, sans rechercher leur séparation par voie purement électrolytique ;

2° La séparation des métaux par la méthode des potentiels gradués.

Dépôt rapide des métaux.

L'influence considérable de l'agitation de l'électrolyte sur la durée du dépôt a été remarquée depuis fort longtemps. En 1886, Ellmore prit un brevet pour réaliser le dépôt rapide du cuivre grâce à la circulation de l'électrolyte. En 1901, Sand (*Ph. Mag.* 1901, t. **6**, p. 1-45) montra que dans l'électrolyse du sulfate de cuivre la libération parasite d'hydrogène pouvait être pratiquement supprimée en agitant le liquide. En 1903, de véritables méthodes d'électrolyse rapide furent publiées en Amérique simultanément par Gooch-Medway (*Am. Journ. Soc.*, 1903 t. **14**, **17**, p. 320 et t. **18**, p. 56) et Exner (*Journ. Am. chem. Soc.*, 1903, t. **25**, p. 896).

Gooch-Medway employait une cathode tournante constituée par un creuset de platine, Exner fait tourner une spirale de platine servant d'anode. A la même époque, Classen utilise un dispositif constitué par une capsule de platine employée comme cathode et un disque-anode animé d'un mouvement de rotation. Avec cet appareil, on observe des variations irrégulières du courant, le disque tendant à chasser le liquide sous l'influence de la force centrifuge et à ne plus être baigné par lui. A. Fischer écarte cette difficulté en plaçant une croix de verre à la partie supérieure de la capsule cathode, de cette façon, même aux grandes vitesses, la capsule reste baignée. Formanek et Pec (*Chem. Zeit.*, 1282, t. **33**) remplacent la croix de verre par quatre appendices verticaux, fixés à la paroi de la capsule cathode.

D'autres travaux furent exécutés à la même époque par Amberg (*Zeit. Electrochem*, 1904, t. **10**, p. 383) ; Davison (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1905, t. **27**, p. 1275); Fischer et Boddaerl (*Zeit. Electrochem*, 1904, p. 945) ; Flora (*Am. Journ. Sc.*, 1905 (4) t. **20**, p. 268); R. O. Smith (*Journ. Am. chem. Soc.*, 1905; t. **27**, p. 1287); Price et Judge (*Chem. News*, 1906, t. **18**, p. 94).

Appareils.

Certains appareils comportent des électrodes fixes, l'agitation étant produite par un dispositif accessoire, d'autres présentent une électrode mobile, jouant le rôle d'agitateur.

Électrodes fixes. — Le modèle de Fischer qui est le plus connu est constitué par deux paniers cylindriques de toile de platine. Ces électrodes sont maintenues parfaitement concentriques au moyen de baguettes de verre recourbées placées entre les deux paniers. L'agitation est produite au moyen d'un agitateur de verre tournant à l'intérieur des deux électrodes. Tout le système est fixé sur un support portant à sa partie supérieure un petit moteur électrique dont l'axe est relié à l'agitateur par une transmission flexible. Le socle du support renferme un rhéostat destiné à régler la vitesse du moteur. Cette disposition du moteur en haut du support ne paraît pas recommandable par suite des vibrations qui doivent se communiquer à tout l'appareil, elle nécessite en tout cas un support très massif. F. Fischer, Carl Thiele, et Emile Stecher (*Zeit. Electrochem.*, 1911, t. **17**, p. 905-906 et 906-908) ont proposé de substituer à l'agitation mécanique, l'agitation par les gaz, spécialement par l'hydrogène. La cellule électrolytique consiste en un long tube de verre cylindrique, dans lequel la cathode est supportée à quelque distance du fond. Le gaz est introduit par un autre long tube de verre se terminant par une boule percée de nombreux petits trous, le tube est placé de telle manière que la boule soit voisine du fond de la cellule. Celle-ci est obturée au moyen d'un entonnoir. Comme l'électrolyse a lieu le plus souvent vers 60°, la vapeur de la solution se condense contre les parois de la cellule et les rince de toute portion d'électrolyte qui peut avoir été projetée. L'agitation peut être produite en menant l'opération sous pression réduite, le volume des gaz qui se dégagent pendant l'opération étant par suite grandement augmenté. L'appareil consiste en un tube fermé à une extrémité et muni d'un bouchon de caoutchouc au travers duquel passent les connexions et un tube de raccord à une pompe à vide. Nous n'avons pas expérimenté ces deux derniers modes d'agitation et ne pouvons formuler aucune opinion à leur égard.

Agitation électromagnétique du liquide.

F. C. Frary (*Zeit. Electrochem.*, t. **13**, et *Zeit. angew. Chem.*, t. **20**, 1897; t. **99**, 1907) a établi un appareil basé sur l'action qu'exerce un champ magnétique sur un courant. L'appareil est constitué par une bobine à l'intérieur de laquelle on dispose le bécher d'électrolyse. La bobine et l'électrolyseur sont le plus souvent montés en tension. La bobine est constituée par 500 tours d'un fil de cuivre de $1^{mm},5$ diamètre enroulé sur un cylindre de

même métal de 11 cm. de hauteur et de 6 cm. de diamètre. Une chemise de tôle entoure tout l'appareil et sert de chemin au flux magnétique. La bobine présente une résistance de 1 ohm et peut supporter sans échauffement excessif un courant de 5 ampères pendant une longue durée. Le becher d'une capacité de 125 à 250 cc. est placé à l'intérieur de la bobine et repose sur un cylindre de tôle, haut de 4 cm. Les électrodes sont constituées par un panier en toile de platine et par une anode en fil de platine enroulé en spirale. Lorsque l'électrolyse doit être faite à froid, on peut entourer le becher d'un serpentin de plomb parcouru par un courant d'eau. Sous l'influence du courant la bobine est le siège d'un champ magnétique dirigé suivant l'axe, il agit sur le courant d'électrolyse qui est horizontal en le soumettant à une force perpendiculaire à la fois au courant et au champ, il s'ensuit que l'électrolyte situé entre les électrodes, pouvant être assimilé à une portion mobile de courant, est sollicité à se déplacer de telle sorte, que l'ensemble du liquide soit animé d'un mouvement de rotation; celui-ci est rendu perceptible par l'observation des bulles gazeuses qui se dégagent et sont entraînées par le liquide dans son mouvement giratoire. Avec un courant de 3 ampères, l'auteur déclare que la vitesse de rotation est de 100 tours par minute. Si l'électrolyse est conduite avec un faible courant, il devient utile d'exciter la bobine séparément.

L'appareil Frary n'a pas reçu un accueil très chaleureux, et il est presque toujours délaissé au profit des appareils à électrodes tournantes; A. Fischer (*Zeit. f. Electr. chem.*, p. 14-35) lui adresse le reproche de fournir une agitation insuffisante. Nous avons été amenés à modifier notre première impression qui était également défavorable. A la vérité l'appareil Frary peut rendre d'utiles services, mais il est d'un emploi moins universel que les appareils à électrodes rotatives, avec lesquels on peut aisément électrolyser des volumes très variés de liquides à des températures quelconques.

Appareils à électrodes rotatives.

Dans cette classe d'appareils, l'agitation est obtenue par rotation d'une des électrodes, en général de celle qui ne reçoit pas le dépôt.

Plusieurs firmes américaines fabriquent des appareils de ce genre; de notre côté, nous avons demandé à la maison Poulenc

d'établir un appareil dans lequel nous nous sommes efforcés de réunir le plus de simplicité et de commodités possibles.

L'appareil (*fig.* 1) se compose essentiellement d'un porte-électrodes fixé sur un support par l'intermédiaire d'un tenon et d'une mortaise. L'agitation est produite par rotation de l'anode au

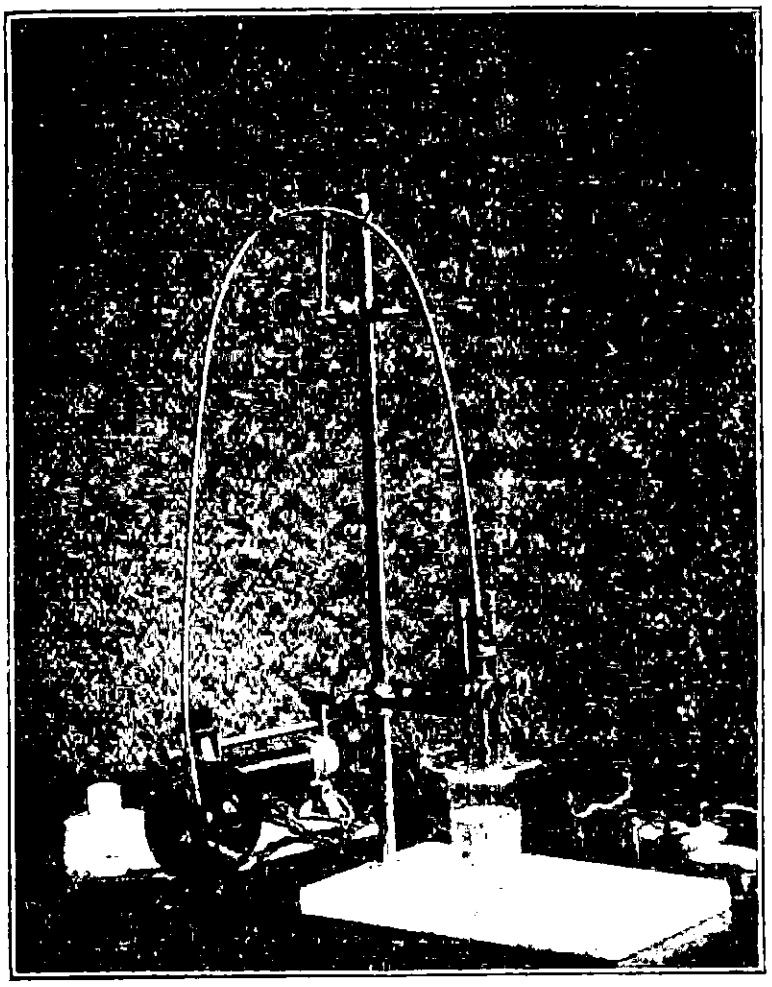


Fig. 1.

Appareil d'électroanalyse rapide de Kling et Lassieur.
(Les établissements Poulenc frères. Constructeurs.)

moyen d'un petit moteur électrique par l'intermédiaire d'une transmission flexible. Le porte-électrode (*fig.* 2) est constitué par une pièce métallique dans laquelle tourne le porte-anode, 2 tiges servent à supporter la cathode affectant la forme d'un panier cylindrique. L'anode est formée de 2 pales reliées par une traverse portant une tige destinée à être fixée dans le mandrin du porte-anode.

L'ensemble des électrodes, en platine iridié, pèse 27 gr., c'est le poids le plus réduit compatible avec une solidité et une surface

suffisantes. Le porte-électrodes peut être instantanément dégagé du support, le courant restant fermé; on peut ainsi transporter rapidement l'ensemble des 2 électrodes dans un vase rempli d'eau pour le lavage, ou effectuer celui-ci au moyen d'un jet de pissette. L'installation est complétée par un ampère-mètre, qui peut être de construction très rudimentaire et qui sert à fixer l'ordre de grandeur du courant d'électrolyse, celui-ci pouvant varier dans de très

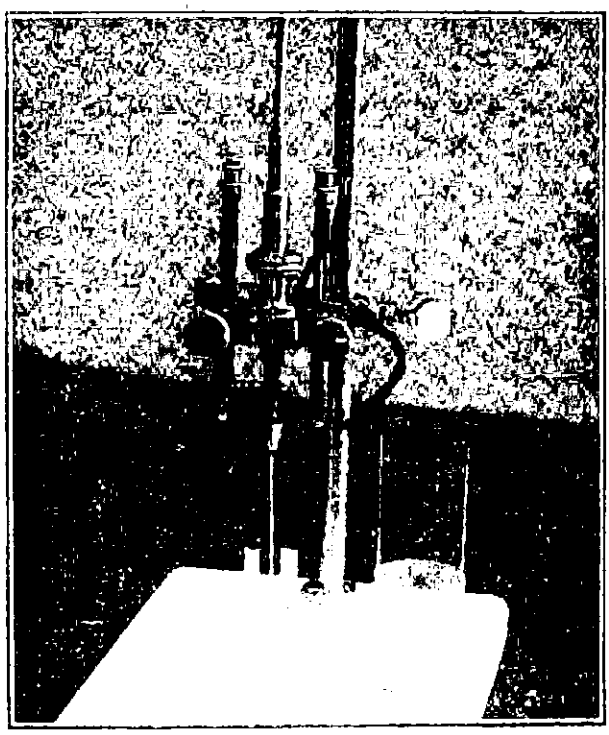


Fig. 2.

Porte électrodes.

larges limites sans influer en rien sur la qualité des dépôts. L'usage du voltmètre est absolument superflu, cet instrument ne fournissant aucune indication utilisable.

Le courant d'électrolyse peut être fourni soit par une batterie d'accumulateurs, soit par une machine dynamoélectrique, soit encore par des soupapes électrolytiques alimentées par le courant alternatif. Ce dernier dispositif nous a donné toute satisfaction.

Marche d'une opération.

Le liquide à électrolyser étant préparé, on immerge les électrodes et l'agitateur est mis en mouvement, une vitesse de 400 à 500 tours par minute est suffisante. On ferme le circuit d'électro-

lyse en faisant passer un courant qui peut varier dans de larges limites, 5 ampères sont généralement convenables, mais on peut travailler avec une plus petite intensité et même avec une plus grande. Pour le dépôt de 0gr,5 de métal, l'électrolyse est toujours terminée en vingt minutes, quelque soit le cas. Au bout d'un quart d'heure, on rince le verre de montre coupé qui recouvre le bécher et on immerge ainsi une nouvelle portion des tiges porte-électrodes, on observe si du métal se dépose sur les parties nouvellement plongées des tiges. Si aucun nouveau dépôt ne se produit, l'opération est terminée, on réduit le courant et arrête le moteur. Le porte-électrode est dégagé de son support, les électrodes lavées soit par un jet de pissette, soit par immersion dans un vase plein d'eau. On coupe enfin le courant, détache la cathode qui est lavée de nouveau, plongée dans l'alcool, puis dans l'éther, et enfin séchée quelques minutes dans l'étuve à 100° puis pesée. Il est aisé d'effectuer une opération complète en une demi-heure.

Les électrodes.

Les électrodes ont été jusqu'à maintenant constituées le plus souvent par du platine iridié. Cet alliage présente des qualités mécaniques et une telle résistance aux agents chimiques, qu'il est à peu près certain qu'aucun autre métal ne puisse rendre les mêmes services que lui. Son prix est malheureusement si élevé qu'il constitue un sérieux obstacle à son emploi. On a essayé de lui substituer d'autres alliages moins dispendieux et qui paraissent pouvoir rendre de bons services.

MM. P. Nicorladot et Boudet (*Bull. Soc. chim.*, 1918, p. 318 et 489) ont étudié les métaux ou alliages pouvant être substitués au platine. Après avoir écarté l'aluminium et le cuivre qui peut cependant être utilisé pour le dépôt du zinc (M. Ducru), ils ont fixé leur choix sur les alliages de l'or, soit avec le platine ou le palladium, soit avec l'argent et le cuivre.

Les alliages essayés ont les compositions suivantes :

Au.	Pt.	Ag.	Cu.
87,5	12,5	»	»
80,0	20,0	»	»
75,0	25,0	»	»
92,0	»	5	3

Tous ces alliages donnent de bons résultats comme cathodes, il n'en est plus de même quand on les utilise à la confection d'anodes;

ils subissent des variations de poids inadmissibles, dues à une oxydation de l'or. On arrive cependant à des résultats satisfaisants en platinant légèrement les anodes qui sont ainsi protégées contre l'action de l'oxygène anodique.

Les alliages or-platine présentent néanmoins un inconvénient assez gênant, les pièces ne peuvent se souder sans perdre toute rigidité, il en résulte une complication dans la fabrication et en outre un manque de solidité et d'élégance des appareils, tous les assemblages devant être obtenus au moyen de rivets. En outre, ces alliages sont assez fusibles : ils peuvent être fondus sur un simple bec Bunsen, d'où risque de détérioration de l'appareil à la suite d'une fausse manœuvre qui peut se produire bien facilement.

On a utilisé aussi le tantale comme cathode, ainsi que des alliages or-palladium. La Palo Cie de New-York désigne ces alliages sous le nom de Rhotanium et de Palo. Ils servent non-seulement à la construction des électrodes, mais aussi à celle de vases pour laboratoires : creusets, capsules, etc. Il a été signalé dernièrement que ces alliages présentaient un intérêt spécial, notamment dans les opérations de fusion au carbonate de soude, le culot obtenu se détachant facilement du creuset, ce qui ne se produit pas toujours avec le platine, des adhérences fort gênantes étant fréquemment observées. Indépendamment des métaux que nous venons de citer, on a proposé l'emploi de graphite et de verre platiné. M. Meillère prépare ces dernières électrodes de la façon suivante : on broie 1 gr. de chlorure de platine avec 3 gr. d'essence de camomille et on ajoute ensuite un égal volume d'alcool méthylique. Ce vernis est appliqué sur le verre devant servir d'électrode d'une manière aussi régulière que possible. On dessèche très lentement la couche obtenue, puis on expose avec précaution à la flamme, de façon à détruire peu à peu la matière organique; il reste fixé sur le verre une mince couche de platine que l'on renforce en recommençant plusieurs fois l'opération.

Enfin on emploie dans certains cas des cathodes de mercure, qui nécessitent une modification telle du mode opératoire habituel qu'on ne saurait les faire entrer en comparaison avec les électrodes courantes.

Nous avons dit plus haut que le cuivre avait été proposé pour la confection des cathodes, il peut parfaitement servir à effectuer les dépôts de cuivre et de zinc, mais une difficulté se présente pour débarasser la cathode des dépôts qu'elle a reçus. L'acide nitrique parait le seul agent convenable, et il est à craindre que la

moindre inattention amène non seulement la dissolution du dépôt, mais aussi l'attaque de la cathode et sa mise hors service. Les électrodes employées en électrolyse rapide doivent être construites avec soin, par un mécanicien, suivant des formes bien déterminées, il s'ensuit un prix de façon notable; il serait donc fâcheux, de voir les électrodes détruites à la suite d'un accident qui fatalement se produira un jour où l'autre. Le possibilité de l'emploi de cuivre doit être notée, mais il est peu probable que son emploi courant soit pratique. Un autre métal paraît pouvoir être utilisé commodément, c'est l'argent. Sa possibilité d'emploi résulte d'un travail récent de Doughty et Freeman (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1921, n° 4, p. 700). Ces auteurs ont observé que la solution ammoniacale de trichloracétate d'ammonium dissout rapidement le cuivre et le zinc, sans attaquer l'argent. Nos essais ont confirmé pleinement ces résultats. Une cathode d'argent a reçu un dépôt de cuivre pesant 0gr,378. Après pesée, l'électrode est plongée dans la solution suivante :

Acide trichloracétique.....	10 gr.
Ammoniaque concentrée.....	50 gr.
Eau.....	50 cc.

Le cuivre est dissous en deux minutes à froid. Dans un autre essai, la cathode étant cuivrée au préalable, on a déposé 0gr,602 de zinc. Par lavage de deux minutes dans la liqueur indiquée ci-dessus, tout le zinc et le cuivre sont entrés en solution.

Pendant toutes ces manipulations, la cathode n'a pas changé de poids, même après un séjour de dix minutes dans la solution de trichloracétate, aucune perte n'est observée, ce n'est qu'au bout d'une heure qu'on commence à enregistrer une petite diminution de poids atteignant 3 ou 4 mgr. au plus.

Il faut employer 2 gr. d'acide trichloracétique pour dissoudre 1 gr. de cuivre.

Quand on fait usage de la cathode d'argent, il n'y a qu'une précaution spéciale à prendre : relier les 2 électrodes à la source d'électricité, avant leur immersion dans l'électrolyte ; en négligeant cette précaution au cas où le bain est nitrique, on aurait à craindre une attaque de l'électrode et une perte de poids.

La faible valeur de l'argent en regard de celle du platine nous engage à recommander l'emploi d'une telle électrode pour les analyses de cuivre et de zinc.

Dépôt rapide des métaux.

Cuivre.

Le cuivre peut être déposé soit de solutions nitriques soit de solutions sulfonitriques. On sait qu'en milieu purement sulfurique les résultats sont trop forts par suite de la formation d'oxydule. (Hollard et Bertiaux, *Analyse des métaux par électrolyse*, p. 110). A. Fischer a mis en évidence dans son ouvrage (*Electroanalytische*

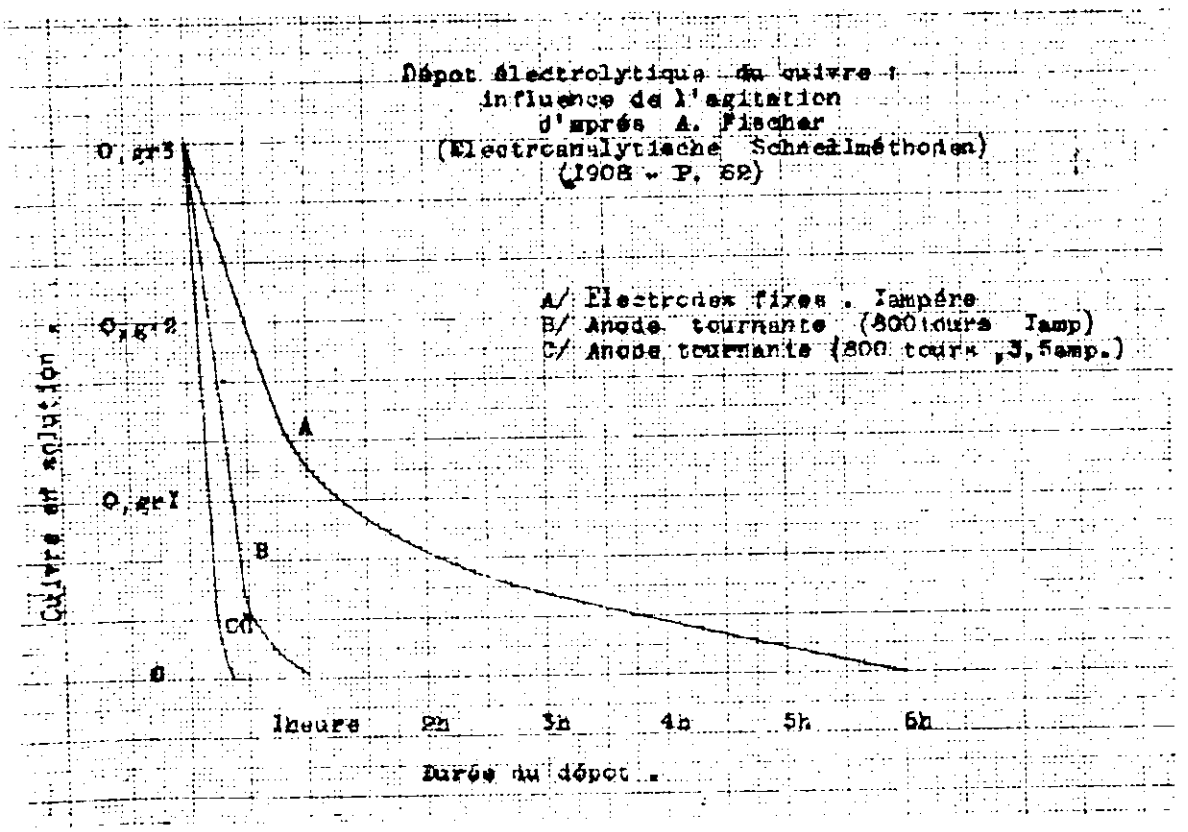


Fig. 3.

Schnellméthoden, p. 62) l'influence de l'agitation sur la rapidité de dépot du cuivre à l'aide du graphique reproduit ci-dessus (*fig.* 3.) On remarque qu'en employant une anode tournante les quantités de cuivre déposé sont très sensiblement proportionnelles aux temps jusque dans les derniers moments de l'opération, il en est tout autrement avec les electrodes fixes.

Nous avons exécuté des dépôts de cuivre en faisant varier très largement l'intensité du courant d'une opération à l'autre. On

trouvera ci-dessous les temps nécessaires pour le dépôt en fonction de l'intensité du courant.

Cuivre déposé.	Temps.	Intensité du courant.
gr 1,109	40 minutes	2 ampères
1,109	15 —	5 —
1,109	15 —	10 —
5,000	45 —	10 —

Dans tous les cas le dépôt avait bel aspect et était parfaitement adhérent. Les nombres obtenus ont été vérifiés par le procédé habituel d'électrolyse lente.

Nous avons employé dans les 2 dernières expériences citées plus haut un très fort courant pour bien montrer ce qu'on peut attendre de la méthode et son élasticité, mais il ne parait pas utile d'utiliser des courants de 10 ampères, pour notre propre compte nous nous servons indistinctement pour tous les dosages, quel que soit le métal et sa quantité, d'un courant de 4 à 5 ampères qui nous paraît le plus avantageux; un courant plus faible, 2 ampères par exemple, a pour seul inconvénient de prolonger les opérations. Nous avons dit qu'il était nécessaire d'opérer dans des liqueurs renfermant de l'acide nitrique, on peut, si cet acide paraît gênant dans certains cas, le remplacer par l'acide persulfurique, à cet effet on ajoute vers la fin du dosage 1 à 2 gr. de persulfate d'ammonium dans le liquide, le dépôt conserve un bon aspect et est exempt de surcharge.

Séparation du cuivre et du fer.

Les sels de fer retardent très notablement le dépôt du cuivre et peuvent même l'empêcher. C'est ainsi qu'une solution contenant 1gr,029 de cuivre a fourni un dépôt intégral en 25 minutes avec 5 ampères, ce temps est d'ailleurs notablement supérieur à celui strictement nécessaire. La même solution renfermant 0gr,625 de fer à l'état de sulfate ferrique demande 75 minutes pour obtenir le dépôt complet du cuivre. Il est possible de supprimer l'action retardatrice du fer en engageant l'ion ferrique dans un complexe : le ferrimétaphosphate de soude obtenu en additionnant la liqueur à électrolyser de quelques grammes (5 dans l'exemple précédent) de métaphosphate de soude, obtenu par calcination du sel de phosphore: la durée du dépôt redevient normale.

La présence de fortes quantités de plomb, de zinc, d'aluminium, est sans action sur le dépôt de cuivre.

M. J. Guiteras (*An. Soc. Esp. fis. quim.*, 1919, t. **17**, p. 209-216) emploie pour les dosages de cuivre une anode rotative en fer rendu passif et une cathode de cuivre. Les erreurs maxima relevées sont de $0^{mgr},7$ à $0^{mgr},3$ pour des poids de cuivre variant de $0^{gr},994$ à $0^{gr},238$.

L'auteur a obtenu de bons résultats avec les électrolytes suivants : solutions de phosphate, acétate, oxalate, formiate, citrate et borate d'ammonium, le sulfocyanate a fourni un dépôt de couleur foncée et peu adhérent.

Plomb.

Le plomb peut être déposé soit sous forme de peroxyde, soit sous forme de métal.

La pesée du peroxyde passe généralement pour peu sûre, par suite de la composition variable de ce corps. Des essais nombreux nous font considérer cette crainte comme vaine. Dans les conditions où nous opérons, le dépôt est toujours complet et l'adhérence suffisante, quant aux chiffres obtenus on peut les considérer comme très satisfaisants. Comme on le sait, l'acidité du milieu a une grande importance pour l'obtention d'un dépôt complet exclusivement en anode, pour 200 cc. de liqueur neutre, nous ajoutons 30 cc. d'acide nitrique à 36° B.

L'exemple suivant fera voir sur quelle exactitude on est en droit de compter.

L'électrolyse d'une solution renfermant $0^{gr},4536$ de plomb, conduite vers 70° avec 5 ampères a donné en 15 minutes un poids de peroxyde égal à 0,532 lequel, converti en plomb au moyen du facteur 0,853, donne $0^{gr},4537$, nombre théorique. Le peroxyde de plomb est simplement séché pendant une dizaine de minutes dans une étuve à 105°.

On peut aisément déposer le plomb sous forme de métal en suivant les indications de Gartenmeister (*Chem. Zeit.*, t. **37**, p. 1281) électrolyse en milieu gallique vers 70°.

L'électrolyte est ainsi constitué :

Acide nitrique $d = 1,3$	3 cc.
Acide gallique crist.	$2^{gr},5$
Alcool à 95°	5 cc.
Volume total	100 cc.

Électrolyse vers 70° avec 5 ampères. En 10-15 minutes on peut déposer $0^{gr},3$ à $0^{gr},4$ de plomb.

Il est important d'observer la concentration en alcool et de ne pas poursuivre par trop longtemps l'opération. Le dépôt effectué dans de bonnes conditions est gris fer mat, le frottement le brunit aisément en lui communiquant un beau poli. Si l'on n'a pas observé les prescriptions ci-dessus, le dépôt est jaunâtre et colore l'éther servant à sécher la cathode en jaune, on observe alors d'une façon constante une surcharge plus ou moins forte. En suivant les indications données le dépôt de plomb est facile à obtenir et constitue une excellente forme de dosage.

Résultats.

Plomb théorie.	Plomb trouvé.
0,314	0,314
0,162	0,162

Zinc.

Le dosage du zinc par électrolyse est assez délicat, l'acide nitrique, même à l'état de traces, ainsi que le fer, empêchent plus ou moins complètement le dépôt de se produire. La température à laquelle on opère a aussi une influence considérable. Il faut exécuter l'électrolyse à basse température, 25° au plus, si donc on emploie de forts courants, il devient nécessaire de refroidir le récipient où se fait l'électrolyse au moyen d'un vase dans lequel circule un courant d'eau froide. Le dépôt de zinc a une tendance à ne pas être très adhérent, néanmoins il peut être pesé avec une entière sécurité et le dosage électrolytique de zinc peut être considéré comme excellent et particulièrement recommandable.

Electrolyse en milieu acétique. — La solution sulfurique ou chlorhydrique de zinc est additionnée de lessive de soude jusqu'à redissolution du précipité d'hydrate de zinc. On ajoute de l'acide acétique qui détermine la reprécipitation de l'oxyde de zinc, lequel est redissous par la quantité d'acide acétique nécessaire, dont on ajoute un excès (5 à 10 cc.). On électrolyse en liqueur froide. On peut déposer 1 gr. de zinc en 35 minutes avec 4 ampères. Si la solution à tendance à mousser, on ajoute quelques gouttes d'alcool. Il est utile de cuivrer la cathode au préalable sinon on obtient un alliage de zinc avec le platine ; en traitant la cathode par l'acide nitrique, on dissout bien le zinc, mais en entraînant en même temps une certaine quantité de platine, plusieurs milligrammes à chaque opération.

Présence de traces de fer : la présence de traces de fer a pour effet de retarder considérablement le dépôt du zinc. Ainsi un essai

contenant 0gr,976 de zinc et 0gr,002 de fer fut électrolysé sous 5 ampères en milieu acétique.

Au bout de 40 minutes, le poids de zinc déposé était de 0gr,964. Au bout de 60 minutes le poids de zinc déposé était de 0gr,970.

Le dépôt des derniers milligrammes de zinc était rendu pratiquement impossible par la présence de traces de fer. On peut annuler cette influence fâcheuse en ajoutant à la solution du fluorure de sodium (10 cc. de solution saturée, soit à 4 0/0). Il se forme un fluorure complexe permettant le dépôt normal du zinc. La formation de l'ion complexe FeF^6 a déjà été utilisée par A. Greef (*D. ch. G.*, **1913**, t. **45**, p. **2511**) pour le titrage du fluor.

Electrolyse en milieu alcalin. — Le zinc étant à l'état de sulfate ou de chlorure, on ajoute à sa solution de la lessive de soude jusqu'à redissolution du précipité d'hydrate de zinc, puis 20 cc. d'ammoniaque concentrée. On électrolyse alors en maintenant la température vers 20°. Les résultats sont toujours un peu forts.

Séparation zinc-fer. — Il est possible de déposer le zinc en présence de fer, si l'on engage ce dernier dans un ion complexe comme $FeCy^6$. Cette méthode due à Vortmann a été mise au point par MM. Hollard et Bertiaux. Elle est applicable, moyennant quelques modifications, aux solutions chlorhydriques du genre de celles que l'on obtient au cours de l'analyse des minerais du zinc par la méthode de Schnaffer.

Mode opératoire. — La liqueur additionnée de solution d'acide sulfureux est portée à l'ébullition pour réduire le fer à l'état ferreux. On élimine la majeure partie du gaz sulfureux en excès en prolongeant l'ébullition. La liqueur obtenue est versée peu à peu dans une solution de soude et de cyanure de potassium. On refroidit, ajoute, de l'ammoniaque et électrolyse vers 20°.

Pour déposer 0gr,400 de zinc en présence de 0gr,16 de fer, on a employé :

20 cc. de lessive de soude 36° B.
15 cc. de solution de cyanure de potassium à 20 0/0.
25 cc. d'ammoniaque concentrée.

Volume total : 150 cc. I = 5 ampères. Durée : 30 minutes.

Pour la séparation de 0gr,800 de zinc d'avec 0gr,16 de fer on a employé les mêmes quantités de réactifs sauf que la quantité de cyanure a été portée à 20 cc.

Durée 35 minutes avec 5 ampères.

Les dépôts présentent les surcharges ordinaires observées en

solution alcaline (Voir Hollard et Bertiaux, *Analyse des métaux par électrolyse*).

Il est possible de redissoudre le zinc et de le reprécipiter en liqueur acétique.

Méthode de M. L. Vernerd. — Nous avons vu comment il était possible d'annuler l'influence des traces de fer, par emploi du fluorure de sodium. Le même procédé peut être utilisé dans le cas de doses massives de fer. Il se produit dans ce cas, lorsqu'on ajoute le fluorure, un précipité blanc rosâtre, grenu, qu'il est facile de séparer par filtration et qui n'entraîne pas de zinc. Ce précipité a une constitution analogue à celle de la cryolithe, l'aluminium y étant remplacé par le fer ferrique FeF^6Na^3. Il n'est pas complètement insoluble, mais la petite quantité qui reste en solution est sans effet fâcheux sur le dépôt du zinc.

Mode opératoire. — Une solution contenant 0gr,976 de zinc et 0gr,197 de fer ferrique (sulfates) est neutralisée par de la soude jusqu'à précipité permanent, que l'on redissout dans de l'acide acétique en léger excès. On ajoute 5 gr. d'acétate de soude puis assez d'une solution de fluorure de sodium pour décolorer la solution, et enfin un volume de cette même solution de fluorure égal à celui versé pour amener la décoloration, soit 60 cc. pour l'exemple cité. On laisse reposer à froid 45-60 minutes, puis filtre sur creuset de Gooch. Le liquide additionné de 5 cc. d'acide acétique glacial est électrolysé vers 20°. On a obtenu dans 2 essais :

0gr,976-0gr,975 Zn

Nota d'après Fischer, la précipitation du zinc est plus rapide en solution formique qu'en solution acétique.

M. Chancel (*Bull. Soc. chim.*, **1916**, t. **19**, p. 59) préconise le dépôt du zinc en liqueur légèrement sulfurique contenant du formiate de soude, l'application de cette méthode à l'électroanalyse rapide ne nous a pas donné de résultats favorables. Le zinc obtenu étant noirâtre et peu adhérent. Nous ne pensons donc pas qu'il y a avantage à remplacer l'acide acétique par l'acide formique.

Présence d'acide nitrique. — Les nécessités de l'analyse peuvent amener à avoir le zinc en milieu nitrique. Dans ce cas la séparation électrolytique devient impossible. La réduction de l'acide nitrique à l'état de sel ammoniacal se produit de telle sorte que le potentiel cathodique ne peut s'élever assez pour que le dépôt de zinc soit possible. Même des traces d'acide nitrique s'opposent au dépôt quantitatif du zinc. Il est manifeste qu'on peut se débar-

rasser de l'acide nitrique par une évaporation à sec en présence d'acide sulfurique, mais le moyen n'est pas rapide, aussi a-t-on essayé, soit de réduire, soit de détruire l'acide nitrique en évitant l'évaporation.

De nombreux auteurs ont étudié le problème de la réduction électrolytique de l'acide nitrique, soit à l'occasion du dosage du zinc, soit pour doser l'acide nitrique lui-même. La question est assez intéressante pour que nous l'examinions avec quelque détail.

C. Luckow (*Zeit. anal. Ch.*, **1880**, t. **19**, p. 11) réduit l'acide nitrique étendu en ammoniaque en électrolysant en présence d'acide sulfurique, au moyen d'électrodes de platine. Si l'on ajoute à de l'acide nitrique étendu une solution sulfurique de sulfate de cuivre et qu'on soumette ce mélange à l'électrolyse, il se produit pendant la séparation du cuivre à l'état métallique, du sulfate d'ammoniaque et tout l'acide nitrique de la solution est transformé de cette façon, s'il y a suffisamment de cuivre en solution. Les nitrates sont réduits de même, intégralement, s'il y a au moins en solution 2 équivalents d'acide sulfurique pour un équivalent d'acide nitrique.

G. Wortmann (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 2798) donne des indications précises pour le dosage de l'acide nitrique par ce procédé. Si l'on fait passer le courant, dit-il, dans de l'acide nitrique étendu ou dans une solution de nitrate acidulée par l'acide sulfurique, il ne se produit, même au bout de plusieurs jours aucune réduction à l'état d'ammoniaque. Il y a, au contraire, réduction de l'acide nitrique en ammoniaque quand il y a en présence dans la solution un sel métallique qui se décompose sous l'influence du courant avec dépôt du métal. Un sel de cuivre convient particulièrement bien, quoiqu'en présence d'un sel de platine ou de mercure, la réduction soit également parfaite. Quand la solution ne contient pas trop d'acide, la réduction peut aussi se produire en présence d'un sel de zinc, mais on n'est pas absolument sûr que tout l'acide soit réduit.

Le dosage doit être conduit de la façon suivante : on ajoute à la solution une quantité suffisante de sulfate de cuivre, on acidule avec l'acide sulfurique et on électrolyse. Il est avantageux de déposer le cuivre au moyen d'un courant d'intensité assez faible (1 à 2 cc. de gaz tonnant par minute). Quand tout le cuivre est déposé, on distille l'ammoniaque à la manière ordinaire. La quantité de sel de cuivre à employer dépend de la quantité d'acide nitrique à réduire. Quand on dose ce dernier dans le nitrate de

potassium, on doit prendre au moins la moitié du poids de ce dernier en sulfate de cuivre cristallisé. On peut opérer avec une quantité plus faible, mais il faut produire le dépôt de cuivre d'autant plus lentement, tandis qu'avec une plus forte quantité, on peut manquer la réduction si l'on produit trop rapidement le dépôt du cuivre. On peut opérer encore d'une autre façon. Le nitrate de potassium étant dissous dans l'eau on additionne la liqueur d'acide sulfurique titré en quantité mesurée. L'anode est recouverte de cuivre au préalable. On fait passer le courant jusqu'à ce que tout le cuivre soit transporté de l'anode à la cathode, s'il reste de l'acide nitrique non réduit on intervertit les pôles et on continue l'électrolyse en faisant passer le métal d'une électrode sur l'autre. Après réduction complète on titre l'acide libre restant, on en déduit la quantité d'ammoniaque formée. Cette méthode est applicable aux cas où on a affaire à un nitrate accompagné de sels qui ne communiquent sous l'influence du courant ni acidité, ni alcalinité au liquide.

Quand le métal du nitrate reste en solution, il faut tenir compte qu'il reste lié à une partie de l'acide sulfurique employé; ainsi dans l'analyse du salpêtre, la moitié seulement de l'acide sulfurique consommé sert à saturer l'ammoniaque suivant l'équation :

$$2NO^3K + 8H^2 + 2SO^4H^2 = SO^4K^2 + SO^4(NH^4)^2 + 6H^2O$$

Si l'on veut se dispenser de recouvrir l'anode de cuivre on peut employer une quantité connue de sulfate de cuivre en tenant compte de l'acide sulfurique libéré pendant l'électrolyse. Dans tous les cas, il faut employer un excès suffisant d'acide sulfurique pour que l'ensemble des métaux présents puisse rester en solution; s'il en était autrement, le liquide deviendrait alcalin, il se séparerait de l'hydrate de cuivre et une perte d'ammoniaque serait alors possible par volatilisation.

K. Ulsch (*Zeit. f. Elektroch.*, 1897, t. 3, p. 546) fournit de nouvelles précisions sur le dosage des nitrates. Il fait observer que la cathode cuivrée servant à la réduction devient rapidement inactive par suite d'une modification dans la nature du métal. L'auteur la régénère par chauffage au rouge et trempage dans l'eau. Comme cathode, il emploie un fil de spirale de cuivre, l'anode étant un de fil platine rectiligne placé suivant l'axe de la spirale.

La cellule électrolytique est constituée par un tube à essais. Avant chaque analyse la spirale de cuivre est chauffée au rouge sur un bec Bunsen et refroidie brusquement dans l'eau froide.

L'auteur emploie un courant de 1,25 ampères sous 4 volts.

Des quantités de nitrate de potasse variant de 0,1 à 0gr,4, dissoutes dans 10 cc. SO^4H^2N et 10 cc. d'eau, sont réduites dans la proportion de 80 0/0 quand le dégagement d'hydrogène commence et totalement 10 minutes plus tard. Le fort échauffement de la solution sous l'influence du courant, accélère la réduction. On titre l'excès d'acide pour évaluer la quantité d'ammoniaque formée. Pour des quantités de NO^3K variant de 0.10 à 0gr,20 les résultats sont exacts, pour de plus grandes quantités l'excès d'acide était insuffisant. La plupart des sels mélangés au nitrate gênent.

Les travaux que nous venons de citer, visaient spécialement au dosage de l'acide nitrique, Sand (*J. Chem. Soc.*, 1907, t. 1, p. 383) envisagea la question uniquement au point de vue de la destruction de l'acide nitrique, en vue du dosage de zinc. Il utilise un appareil à anode tournante. L'opération est effectuée de la manière suivante.

Préparation de la cathode cuivrée. — On recouvre la cathode de platine d'une couche de cuivre spongieux obtenu en électrolysant une solution d'un volume de 250 cc. renfermant 0gr,3 de cuivre à l'état de sulfate 1cc,5 SO^4H^2 concentré et 15 gr. de glucose. Le dépôt est effectué en 3 minutes avec un courant de 10 ampères, l'anode tournant lentement.

La réduction de 1 cc. d'acide nitrique concentré dans de l'eau contenant 2 cc. SO^4H^2 est effectuée au moyen de l'électrode cuivrée ainsi préparée et en 23 minutes à une température légèrement au-dessous de l'ébullition avec un courant de 10 ampères, tout l'acide nitrique est réduit, pendant tout le temps l'anode tournait lentement.

M. L. Vernerd a réussi à détruire l'acide nitrique par un procédé rapide et purement chimique. La liqueur nitrique pouvant renfermer 5 cc. NO^3H à 36° B. doit avoir un volume ne dépassant pas 120 cc. On la place dans un gobelet de 250 cc. et on ajoute 6 gr. d'hypophosphite de soude. On chauffe à franche ébullition, puis on ajoute en 3 ou 4 fois 15 cc. d'acide chlorhydrique concentré, une vive réaction se déclare avec dégagement de vapeurs nitreuses. Il est bon de recouvrir le gobelet d'un verre de montre et de se tenir prêt à éloigner la flamme, si la réaction devient trop intense. On fait enfin bouillir 10 minutes.

Au bout de ce temps tout l'acide nitrique est détruit. On électrolyse alors pour zinc en liqueur alcaline. Le dépôt accuse toujours une forte surcharge et renferme du phosphore, celui-ci tient probablement à la présence d'acides du phosphore moins oxygénés que l'acide phosphorique, car le phénomène ne se

produit pas quand on électrolyse une solution de zinc renfermant de l'acide phosphorique, même en grande proportion. Il est nécessaire de redissoudre ce dépôt dans un peu d'acide sulfurique et de procéder à une seconde électrolyse en milieu acétique. Les résultats sont exacts.

Fer.

Bien que ces dosages ne soient pas d'un intérêt considérable nous avons fait des essais, suivant le procédé de Classen :

On a pris 5 cc. de sulfate ferrique dont 1 cc. = 0gr,0416 Fe.
— 1 gr. d'oxalate de potassium.
— 6 gr. d'oxalate d'ammonium.

Température : 70-80°. I = 4 ampères. Durée : 30 minutes.

	gr
Fer trouvé.....	0,208
Fer employé	0,208

Nickel.

On opère en liqueur ammoniacale, l'électrolyte est une solution de sulfate de nickel renfermant 10 gr. de sulfate d'ammoniaque, 30 cc. d'ammoniaque avec un volume total d'environ 200 cc. 0gr.55 de Ni sont déposés en 20 minutes avec 5 ampères. Le dépôt est brillant, à peine différent du platine. Le dosage ayant porté sur 50 cc. de solution de Ni :

1 cc. = 0gr,1102 Ni

Le procédé à la diméthylglyoxime donne pour titre de la solution :

1 cc. = 0gr,1088

les chiffres fournis par cette seconde méthode sont un peu faibles comme à l'ordinaire. On a mis généralement ces différences sur le compte du cobalt qui est dosé par électrolyse en même temps que le nickel et que la diméthylglyoxime ne donne pas. En vérité nous avons employé un nickel chimiquement pur, exempt de cobalt et les différences entre les 2 procédés n'en sont pas moins observées. On sait qu'en présence d'acide nitrique, les dernières traces de nickel se déposent si lentement que le dosage n'est pratiquement pas possible. Nous avons obtenu d'excellents résultats en détruisant l'acide nitrique au moyen de l'acide hypophosphoreux, exactement comme il a été dit pour le zinc.

Mercure.

Le dépôt du mercure se fait très rapidement. L'opération terminée, la cathode est lavée à la manière habituelle et séchée à la température ordinaire. Nous avons observé que contrairement à ce qui est généralement admis, le mercure qui pourtant présente ici une assez grande surface, ne subit aucune volatilisation appréciable, après une demi-heure d'exposition à l'air, temps tout à fait suffisant pour obtenir une dessiccation parfaite.

Du mercure pur pesé est dissous dans 5 cc. d'acide nitrique, on dilue à 100 cc. et électrolyse avec 5 ampères pendant 20 minutes :

	gr	gr
Mercure employé.....	0,5535	0,512
Mercure trouvé.....	0,553	0,513

Or.

Le dosage électrolytique de l'or bien que ne présentant aucune difficulté est rarement exécuté, la préférence allant surtout aux autres méthodes, surtout à celle par coupellation.

S. M. Cadwell et G. Heavell (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1914, t. 41, n° 1, p. 1-12) ont appliqué l'électrolyse rapide au dosage de l'or.

La solution de l'or dans l'eau régale est neutralisée par l'ammoniaque et acidulée de nouveau par l'acide chlorhydrique puis additionnée de 1 cc. d'acide phosphorique à 85 0/0 et de 0gr,75 de phosphate disodique.

L'électrolyse est effectuée vers 60° au moyen d'un appareil à anode tournante en maintenant la différence de potentiel anode-cathode de 0,9 volt à 1,2 volt.

Quand on doit doser des quantités d'or un peu importantes 30 ou 40 mgr., il convient pour obtenir un bon dépôt d'ajouter à la solution 6 gr. de chlorure d'ammonium. Dans le cas de la présence de cuivre, on doit maintenir le potentiel anode-cathode au-dessous de 1,3 volt.

Guzman (*An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1919, t. 17, n° 131, p. 115), réalise le dépôt de l'or sans électrodes de platine. On sait en effet que le dépôt d'or sur platine est à éviter par suite de la difficulté que l'on éprouve à en obtenir la dissolution sans altérer l'électrode. L'auteur utilise une anode de fer et une cathode en cuivre nickelé.

La solution d'électrolyse est préparée en dissolvant environ

0gr,1 d'or dans l'eau régale, ajoutant 3 gr. de soude dissous dans 20 cc. d'eau, puis 10 cc. d'une solution fraîche de cyanure de potassium à 10 0/0. Pour éviter l'attaque de l'anode de fer par l'acide nitrique, la solution est évaporée à sec avant addition de soude.

Antimoine.

On peut électrolyser la solution du sulfosel, contrairement à ce qui a été dit à plusieurs reprises, les résultats sont forts bons.

Composition de l'électrolyte :

Sulfure de sodium $d = 1,14$	80 cc.
Eau	60 cc.
Cyanure de potassium	5 gr.

Electrolyser vers 60-70°.

On peut opérer en liqueur chlorhydrique :

Composition du bain :

Acide chlorhydrique concentré	20 cc.
Eau	130 cc.
Chlorhydrate d'hydroxylamine	4 gr.

Electrolyser au voisinage de l'ébullition sur cathode cuivrée.

Etain.

Electrolyser en liqueur chlorhydrique comme pour l'antimoine en ajoutant 10 gr. d'oxalate d'ammoniaque.

La rapidité des dosages par les méthodes d'électroanalyse rapide permet d'effectuer aisément la séparation de plusieurs métaux dans un temps très court. Comme exemple, nous donnerons le détail de 2 méthodes étudiées par M. L. Vernerd au Laboratoire municipal de Paris et relatives à l'analyse des métaux et des bronzes.

Analyse du laiton : Cu, Pb, Zn.

Mode opératoire : L'échantillon, 1 gr., est attaqué par 5 cc. d'acide nitrique densité 1,3. On complète à 85 cc. avec de l'eau et on électrolyse pour cuivre et plomb avec 5 ampères. Durée 20 minutes. Le cuivre et le peroxyde de plomb sont pesés.

La liqueur séparée du cuivre et les eaux de lavage des électrodes dont le volume total ne doit pas dépasser 120 cc. sont traitées pour zinc d'après la méthode de M. L. Vernerd que nous

avons décrite plus haut. Ce procédé fournit d'excellents résultats, il permet d'exécuter l'analyse complète d'un laiton en 1 h. 1/2.

Analyse des bronzes : Cu, Pb, Sn.

Mode opératoire : On attaque dans une capsule de porcelaine 1 gr. d'alliage par l'acide nitrique en présence de 3 gr. de nitrate d'aluminium, cristallisé. Évaporer à sec. Placer dans une étuve à 110° jusqu'à siccité complète de la masse. On reprend par l'eau tiède acidulée légèrement par l'acide nitrique dans laquelle on ajoute 2 gr. de nitrate de soude. Electrolyser pour cuivre et plomb. Le liquide débarrassé de ces 2 métaux est additionné de 20 cc. de HCl concentré, 4 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 10 gr. d'oxalate d'ammonium, et électrolysé pour étain avec 5 ampères, durée 1/4 d'heure.

Exemple :

On a analysé par le procédé ci-dessus le mélange suivant :

	Cu.	Pb.	Sn.
Théorie.....	0,2375	0,315	0,250
Trouvé	0,2375	0,314	0,249

La méthode est en défaut en présence de Sb, car il est alors impossible d'obtenir une solution en reprenant la masse desséchée par NO^3H étendu.

Emploi de la cathode de mercure.

L'emploi d'une cathode de mercure présenterait certains avantages importants, dont un des principaux est le faible prix d'une semblable cathode par rapport à celle de platine; en outre le métal déposé passant à l'état d'amalgame liquide on n'a plus à s'occuper de la question d'adhérence du dépôt sur l'électrode, d'où possibilité d'utiliser de fortes densités de courant sans agitation, ou avec un moyen d'agitation rudimentaire. Bien que ces avantages soient loin d'être négligeables, l'emploi de la cathode de mercure ne s'est pas étendu jusqu'à maintenant.

Quelques travaux consacrés à cette question ont été publiés et leurs résultats nous paraissent suffisamment intéressants pour être indiqués. Baumann (*Zeit. anorg. Chem.*, 1919, t. **74**, p. 314-350) rappelle que Bodger, Adler et Stahler, ont déjà montré que les objections soulevées relativement à l'emploi d'une cathode de mercure sont sans fondement. Il examine la possibilité d'opérer des séparations par ce procédé et réussit à séparer le mercure du

bismuth et du cuivre, l'argent du bismuth, le cuivre du bismuth et du cadmium.

L'appareil employé est un cylindre de verre ayant 40 mm. de diamètre et 70 mm. de hauteur. Un robinet latéral fixé juste au-dessus du mercure, permet d'évacuer les liquides en fin d'opération. La cathode est constituée par une masse de mercure d'environ 60 gr. Le métal est purifié par agitation prolongée avec une solution d'acide chromique, puis distillé. L'anode est formée par un fil de platine assez rigide portant 2 disques horizontaux de toile de platine, par rotation on obtient une agitation suffisante.

W. Bottger (*D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 1824) a publié un travail très détaillé qui pourra guider pour les études sur la cathode de mercure. La cellule électrolytique est constituée par un vase de Bohême ayant 3 cc. de diamètre et 7,5 de haut. Un fil de platine soudé vers le bas permet l'amenée du courant. L'anode est constituée par un fil de platine enroulé sous forme d'une spirale plate, elle peut être animée d'un mouvement de rotation.

Un bouchon portant 2 tubes peut être fixé sur le vase de façon à faire circuler un courant d'air dans celui-ci pour amener la dessiccation du mercure.

Le mémoire est spécialement consacré au dépôt du zinc qui est électrolysé en milieu de sulfate. On emploie au début un courant de 0,5 à 1 ampère qui doit être élevé par la suite à plusieurs ampères en raison de la concentration croissante en ions hydrogènes, qui s'oppose au dépôt des dernières traces de métal.

L'électrolyse terminée il s'agit de séparer l'amalgame sans lui faire subir d'altération. On y réussit en ajoutant au liquide au moins son volume d'une solution $2n$ d'acétate d'ammoniaque; après mélange, le courant est interrompu et le liquide siphoné.

Des expériences ont montré que pendant cette manipulation, il ne se formait pas d'amalgame de sodium. L'amalgame est lavé à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, et enfin séché. A cet effet on l'essuie avec du papier buvard coupé franchement, avec lequel on balaye la surface du métal, quand on a ainsi enlevé le plus possible de l'éther, on ajuste le bouchon sur le becher et on fait passer un courant d'air pendant 10 minutes, enfin on pèse. Les résultats obtenus par Bottger sont très bons.

Cette manière de procéder n'est pas sans soulever un certain nombre d'objections et des craintes au sujet de l'exactitude des résultats.

Bottger a devancé ces critiques en examinant de très près les causes d'erreurs possibles et leur influence.

Des erreurs peuvent provenir :

1° D'une séparation de sodium par électrolyse de l'acétate; nous avons déjà indiqué qu'il n'en était rien ;

2° D'un séchage imparfait de l'amalgame.

Or il résulte des expériences que la cathode de mercure non seulement ne perd pas de poids au cours des traitements, lavage et dessiccation, mais reprend très fidèlement son poids primitif. Un vase contenant environ 64^{gr},5 de mercure pesait avant lavage 86,1863 ; après lavage à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis séchage par un courant d'air pendant 10 minutes il pesait 86,1862.

Un vase contenant du mercure pesait 40^{gr},1056, après lavage comme il est dit plus haut et passage du courant d'air pendant 2 minutes, il pesait 40^{gr},1062, une faible odeur d'éther était encore perceptible. On fit passer l'air encore 3 minutes, poids 40^{gr},1054, et après 5 nouvelles minutes 40^{gr},1056.

3° Séparation incomplète du métal ;

Les eaux-mères et les eaux de lavage concentrées au bain-marie et essayées au ferrocyanure ont toujours donné une réaction positive, mais les quantités de zinc ainsi trouvées n'ont jamais dépassé 1/10 mgr.

4° Oxydation de l'amalgame :

On pourrait craindre une oxydation de l'amalgame sous l'influence du courant d'air; en fait, dans un essai ou la dessiccation fut prolongée pendant 30 minutes, on n'observa qu'une augmentation de poids de 0^{mgr},1.

On a appliqué la cathode de mercure au dosage des métaux alcalins et alcalino-terreux. Le principe de l'opération consiste en une décomposition par l'eau de l'amalgame et titrage de l'alcali produit.

Hildebrand (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1907, t. **29**, p. 447) a conçu un appareil (*fig.* 4) qui se prête au dosage simultané des alcalis ou des alcalino-terreux et de certains anions : Cl, Br, I, P^2O^5, CO^2. Cet appareil est basé sur le principe utilisé dans le procédé Castner pour la fabrication de la soude. Il est constitué par un cristallisoir de verre dans lequel on place un tube large et court ouvert aux 2 bouts et maintenu en place au moyen de bouchons de liège. Une couche de mercure placée dans le cristallisoir divise l'appareil en 2 cellules qui ne doivent présenter aucune communication entre elles. Ce mercure constitue la cathode, l'anode étant formée de 2 disques de toile de platine soutenus par une tige de même

métal. Cette anode prend place dans le compartiment central et peut être animée d'un mouvement de rotation. Pour effectuer une analyse, celle du chlorure de sodium par exemple, on argente l'anode puis on verse la liqueur à électrolyser dans le compartiment intérieur. La cellule externe reçoit une solution d'un sel neutre. Pendant l'électrolyse le chlore se fixe sur l'anode, le

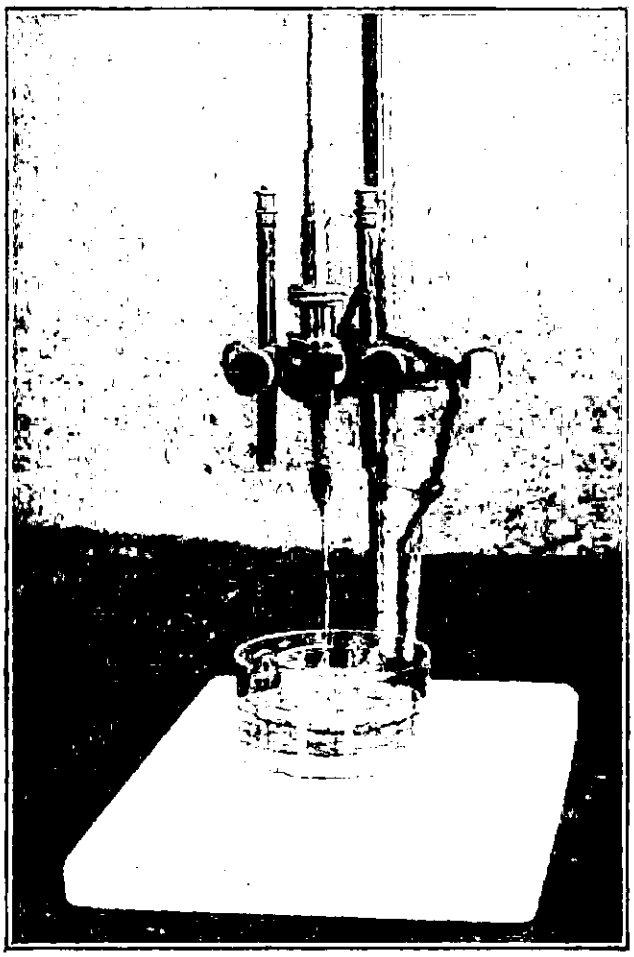


Fig. 4.

Appareil d'Hildebrand.

sodium formant un amalgame qui est détruit au fur et à mesure de sa formation avec production de soude qui se rassemble dans le compartiment extérieur. Celui-ci est muni d'un fil de nickel, de forme circulaire, destiné à former un couple avec l'amalgame et le liquide et à hâter la destruction de l'amalgame. L'électrolyse est terminée quand le courant atteint une valeur sensiblement nulle, le compartiment central ne renfermant plus que de l'eau pure. On détermine alors l'augmentation du poids de l'anode due à la production de chlorure d'argent et on titre la soude formée. On peut ainsi non seulement effectuer les dosages indiqués plus

haut mais réaliser aussi certaines séparations, soit des halogènes entre eux, soit des alcalins et du calcium, ou du calcium et des autres alcalino-terreux.

Principe des méthodes de séparation par potentiels gradués.

Nous avons indiqué au début comment il était théoriquement possible de séparer plusieurs métaux par la méthode des potentiels gradués.

Pour arriver au but, il est nécessaire de fixer très exactement la différence de potentiel entre la cathode et le liquide voisin, et

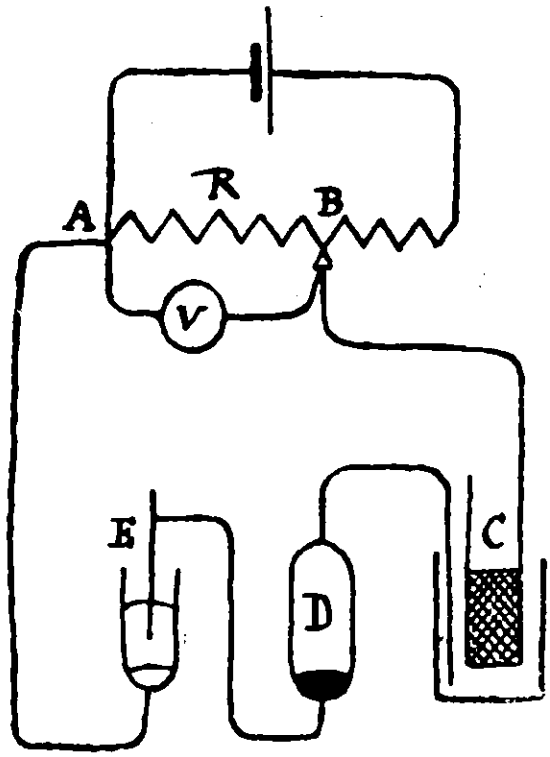


Fig. 5.

de maintenir cette valeur constante pendant toute l'électrolyse. On y arrive en réalisant le montage suivant (*fig.* 5). Une pile sèche ou un accumulateur débite sur une résistance R. On oppose à la différence de potentiel entre A et B une pile constituée par la cathode — l'électrolyte — une électrode auxiliaire D (électrode au calomel par exemple). Il est clair que pour chaque métal, une différence de potentiel caractéristique devra être réalisée aux bornes de la pile ainsi constituée. On agit sur le curseur B de façon que le voltmètre V marque précisément la différence de potentiel convenable, dans ces conditions, il ne doit passer aucun courant dans le circuit, ce dont on s'assure au moyen de l'électro-

mètre capillaire E, qui doit rester à sa position d'équilibre. Il reste à dire comment on réalise la constance de la différence de potentiel cathode-électrolyte. Celle-ci est fonction du courant d'électrolyse, c'est donc sur celui-ci qu'on agit par la manœuvre d'un rhéostat branché sur le circuit d'électrolyse. Il faut donc pendant toute l'opération observer l'électromètre capillaire et régler le courant d'électrolyse de façon à maintenir l'électromètre au zéro. C'est une manœuvre qui demande une attention soutenue, pendant un temps assez court d'ailleurs, les dosages durant généralement de 10 à 12 minutes. On commence l'électrolyse avec un courant assez fort, de 4 à 6 ampères et on termine avec une très faible intensité, de l'ordre de 0,1 amp.

Cette méthode a été étudiée surtout par Sand qui a publié sur cette question deux très importants mémoires (*J. Chem. Soc.*, 1907, t. 1, p. 385 et 1908, t. 2, p. 1572) comportant les détails les plus minutieux. Il est arrivé à séparer sept métaux dans la même solution : argent, cuivre, bismuth, plomb, cadmium, zinc. Il a pu en outre séparer par la même méthode l'étain de l'antimoine. Fischer, qui a beaucoup étudié le même sujet, a remplacé l'électromètre capillaire par un galvanomètre sensible, d'un usage moins délicat.

Pour terminer j'indiquerai ce qu'on peut attendre des différents procédés que je viens de passer en revue. Le dépôt rapide des métaux est parfaitement au point et constitue un procédé remarquable, rapide et exact qu'on a intérêt à employer en tous cas. une expérience déjà longue nous fait penser que les procédés actuels d'électrolyse lente sont à remplacer sans restriction par l'électrolyse rapide.

L'usage de la cathode de mercure ne saurait être recommandé d'emblée, ce procédé a besoin d'une mise au point et d'études nouvelles; nous en dirons autant des méthodes de séparation par potentiels gradués, qui auraient besoin d'un sérieux contrôle, et aussi de simplifications, nul doute qu'il n'y ait là pour les chercheurs un sujet de travail qui peut être fécond en résultats pratiques.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 JUILLET 1921.

Présidence de M. G. ANDRÉ, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Aperçus théoriques sur la résistance des fluides, de H. Villat (Gauthier-Villars, éditeur).

The chemists' year book pour 1921, de F. W. Atack; (Sherratt et Hughes, éditeurs; Manchester).

Un pli cacheté (n° 297) a été déposé par M. ZOTIER à la date du 12 juillet 1921.

Au nom de M. FOURNEAU, M. TIFFENEAU présente à la Société le récent livre de notre collègue et secrétaire général sur la *Préparation des médicaments organiques* (éditeur J.-B. Bailhère).

Cet ouvrage, qui sera analysé en détail dans un prochain *Bulletin*, comprend deux parties: l'une théorique, dans laquelle sont exposées des idées générales sur les principaux groupes de médicaments et sur les relations entre la structure chimique et l'action physiologique; l'autre essentiellement pratique, dans laquelle sont relatés les détails soigneusement contrôlés de la préparation de la plupart des médicaments organiques naturels ou synthétiques.

Sur les phénomènes d'adsorption décrits par M. Guichard.

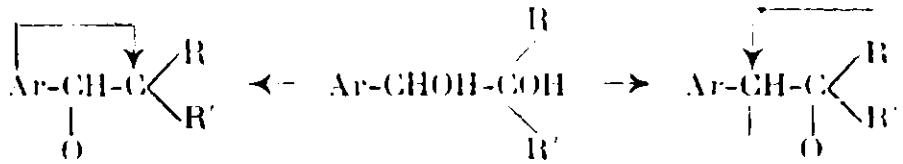
M. CATHALA revient sur la précédente communication de M. Guichard sur les phénomènes irréversibles observés dans l'adsorption de l'eau par la silice. Il montre l'analogie très étroite

entre les phénomènes décrits et ceux bien connus en physique sous le nom d'hystérésis : allongements des fils métalliques, phénomènes de torsion, déplacement du zéro dans les thermomètres, hystérésis magnétique, etc.. En chimie, des cas aussi nets n'ont pas été observés jusqu'à présent. Mais ce rapprochement n'est pas suffisant pour démontrer que l'absorption de l'eau par la silice est purement physique.

Sur les transpositions dans la série de l'hydrobenzoïne.

M. Tiffeneau expose les conclusions théoriques qu'il a déduites des récents travaux de ses collaborateurs et élèves. Les transpositions dans la série de l'hydrobenzoïne doivent être rattachées aux transpositions des α-glycols tri-substitués aromatiques de formule générale Ar - CHOH - COH RR' et Ar CHOH - COH . ArR, glycols dans lesquels il existe un radical aromatique au voisinage de la fonction alcool secondaire.

Ces glycols peuvent donner lieu à deux sortes de transpositions, suivant que l'oxygène non éliminé dans la déshydratation reste attaché à l'un ou à l'autre des deux atomes de carbone de la fonction glycol; dans un cas, on a une transposition « phénylique » et, dans l'autre, une transposition « semipinacolique ».



Transposition phénylique type semihydrobenzoïnique (Migration de Ar).

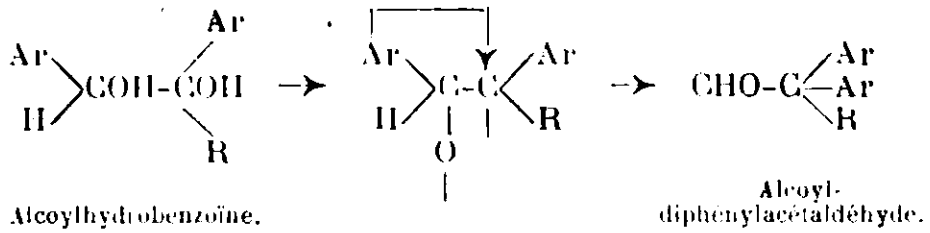
Transposition semipinacolique (Migration de R ou R').

La *transposition phénylique* se produit lorsqu'il existe un radical aromatique sur le carbone porteur de l'oxygène non éliminé et elle est caractérisée par ce fait que la transposition n'a plus lieu lorsque ce radical est remplacé par un reste aliphatique. La *transposition semipinacolique* se produit lorsque l'oxygène non éliminé reste attaché au carbone tertiaire et elle est caractérisée par ce fait qu'elle a toujours lieu quels que soient les radicaux fixés sur ce carbone (aromatique ou aliphatique), seule la nature du radical migrateur peut varier suivant la nature des radicaux en présence.

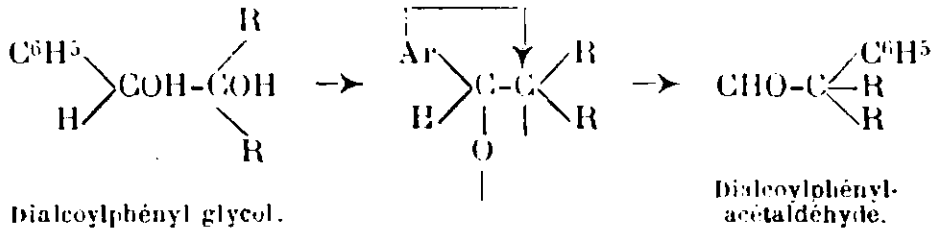
Chacune de ces transpositions correspond à des types très divers qui sont exposés ci-dessous.

I. Transposition phénylique. — On peut faire rentrer dans ce groupe les quatre types suivants :

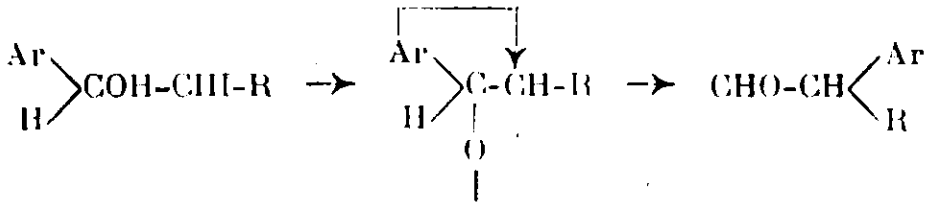
1° *Transposition hydrobenzoïnique* (hydrobenzoïne et alcoylhydrobenzoïnes) :



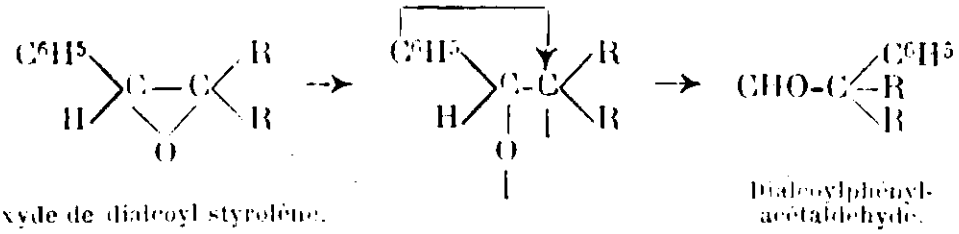
2° *Transposition semihydrobenzoïque* :



3° *Transposition phénylique de certaines iodhydrines :*



4° *Transposition phénylique de certains oxydes d'éthylène aromatiques trisubstitués* (Tiffeneau et Orékhoff) ainsi que des oxydés diéthyléniques correspondants (Mlle J. Lévy) :

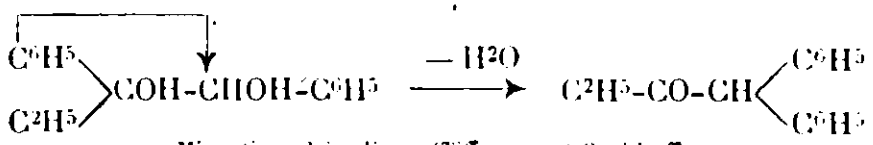


Ce dernier cas est particulièrement intéressant car il réfute définitivement l'hypothèse de l'échange préalable, mise en avant par certains auteurs pour expliquer les transpositions pinacoliques

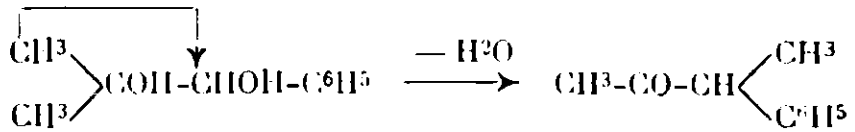
II. Transposition semipinacolique. — Dans ce groupe rentrent également des réactions transpositoires très diverses : glycols, iodhydrines et oxydes d'éthylène. Dans les exemples ci-dessous,

on s'est attaché à montrer que le radical migrateur peut, dans ces réactions, être indifféremment aromatique ou aliphatique.

1° *Glycols aromatiques trisubstitués* :

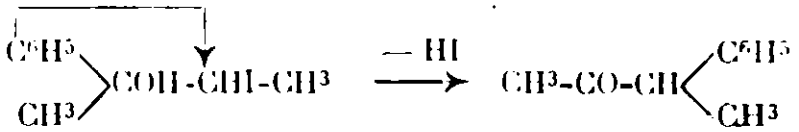


Migration phénylique (Tiffeneau et Orekhoff).

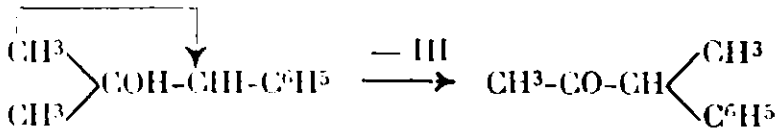


Migration méthylique (Mlle J. Lévy).

2° *Iodhydrines (et chlorhydrines) des glycols aromatiques trisubstitués* :



Migration phénylique (Tiffeneau).



Migration méthylique (Tiffeneau et Orekhoff).

3° *Oxydes d'éthylène et oxydes diéthyléniques* correspondant aux glycols ci-dessus (Mlle Lévy). Ces oxydes diéthyléniques sont très vraisemblablement la forme intermédiaire par laquelle passent les glycols ci-dessus; ainsi s'expliquerait le mécanisme de la déshydratation de ces glycols alors qu'apparemment l'oxhydryle secondaire serait, dans ce cas, plus instable que l'oxhydryle tertiaire, ce qui n'est pas admissible.

En définitive, grâce aux travaux rappelés ci-dessus, il est devenu possible de classer et d'interpréter tous les phénomènes de transposition connus dans la série des glycols trisubstitués et de leurs dérivés.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 17 JUIN 1921

Présidence de M. SISLEY, *président.*

MM. LOCQUIN et SUNG WOUSENG font part des résultats qu'ils ont obtenus dans leur étude de plusieurs alcools tertiaires acétyléniques, éthyléniques et saturés qu'ils ont préparés à partir de l'acétylène ou de ses homologues et de diverses cétones sodées.

Ces résultats feront l'objet de communications détaillées ultérieures.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 12 JUILLET 1921.

Présidence de M. FAUCON, *président.*

MM. E. DERRIEN et Charles BENOIT communiquent les résultats de leurs recherches *sur les dérivés de l'acide picrique retrouvés dans l'urine après ingestion chez le chien.* A côté de l'acide picrique et de l'acide picramique ils ont pu mettre en évidence le diorthodiamino-paranitrophénol, éliminé à l'état conjugué, et en faisant absorber au chien ce composé, on peut mettre en évidence dans l'urine du triaminophénol. L'organisme du chien est donc capable de réduire, *pro parte*, les trois groupes NO^2 de l'acide picrique.

MM. ASTRUC, CANALS et GRÈS communiquent leurs résultats sur quelques procédés de dosage de l'iode dans l'iodol (pyrrol tétraiodé).

La méthode classique de dosage de I dans des composés organiques leur a donné des résultats constants. On sait que cette méthode consiste à fondre le composé iodé en présence de KOH et NO^3K, puis à reprendre cette masse par l'eau bouillante et à

libérer l'iode par SO^4H^2 et $Cr^2O^7K^2$. Cet iode dissous dans CS^2 est dosé par $S^2O^3Na^2$ $n/10$. Avec différents échantillons commerciaux les auteurs ont obtenu les chiffres suivants :

Echantillon.	1er dosage.	2e dosage.	3e dosage.
1.....	88 0/0	87,8 0/0	87,8 0/0
2.....	88,3	88,3	88,5
3.....	88,6	88,4	88,6
4.....	88,2	88,4	88,2

Méthode de Clarke. — Clarke a donné la méthode suivante de dosage de l'iode dans CHI^3 : 0gr,50 d'iodoforme sont traités par 50 co. NO^3Ag $n/10$, 3 cc. NO^3H concentré et 50 cc. d'alcool fort. On chauffe au bain-marie dans un ballon à reflux pendant une demi-heure. On laisse refroidir, ajoute de l'eau et on titre l'excès de NO^3Ag par le sulfocyanure de potassium.

Cette méthode appliquée à l'iodol, en utilisant les mêmes proportions de réactifs, a donné des résultats trop faibles. Mais en faisant varier la durée de chauffage et la proportion de NO^3H, les auteurs sont arrivés à des résultats constants et exacts. Voici, d'ailleurs, les chiffres obtenus avec un iodol titrant 88 0/0.

Iodol.	Temps.	NO^3H.	Résultats.
gr 0,50	30 minutes	cc 10	52,8 0/0 I
—	—	15	55
—	—	20	57
—	60 minutes	10	59
—	—	15	71,6
—	—	20	78,2
—	—	25	79,3
—	—	30	87,8
—	—	»	88

La méthode de Clarke est donc applicable au dosage de l'iode dans l'iodol, à la condition de doubler le temps de chauffage et de décupler la proportion d'acide azotique.

Méthode de Denigès. — On traite l'iodol par l'eau régale à chaud. L'iode est ainsi transformé en ICl^3 et IO^3H. En traitant ensuite par le bisulfite de soude et l'ammoniaque on amène tout l'iode à l'état d'iodure soluble. On dose cet iodure par la méthode cyanoargentimétrique. L'attaque de l'iodol par l'eau régale à chaud était à préciser. Par chauffage direct au Bunsen, les iodols commerciaux donnaient rapidement une vive effervescence qui occasionnait des pertes. Même si les particules d'iodol n'étaient

pas projetées au dehors, mais seulement sur les parois chauffées du tube à essai, il y avait perte d'iode comme l'indiquent ces résultats :

Méthode classique.	Denigès.
88 0/0	87,4 0/0
—	85,3
—	84

En chauffant les tubes au bain-marie à température constante, les auteurs ont constaté les faits suivants :

A 80° l'iodol est attaqué très vivement par l'eau régale; il se produit presque immédiatement une effervescence avec projections.

A 55° l'eau régale attaque l'iodol, mais cette attaque est lente et il faut plusieurs heures pour arriver à la fin de la réaction.

Entre 60° et 70°, l'attaque est complète en vingt minutes, sans qu'il y ait effervescence trop vive.

Voici les résultats :

Température.	Durée.	Iode 0/0.
Partant de 55° et arrivant à 80° en.....	15 minutes	86,3
— 55 — 95 en.....	25 —	85,3
— 55 — 100 en.....	30 —	84
— 80 — 100 en.....	10 —	87,3
— 80 — 100 en.....	15 —	86,3
— 60 — 70 en.....	20 —	88

La méthode de Denigès est, ainsi précisée quant aux détails du chauffage, d'un emploi sûr, rapide et pratique. Les auteurs s'en sont servi pour doser l'iode dans des échantillons commerciaux et dans des iodols préparés par eux-mêmes au laboratoire.

Ils ont pu constater que tous les échantillons possédaient une teneur en iode voisine de 89 0/0 (chiffre théorique) et que les faibles différences que présentaient ces divers lots provenaient plutôt du mode de préparation que d'une altération. D'ailleurs, la stabilité de l'iodol a été vérifiée aussi par les auteurs : l'exposition au soleil pendant 300 heures n'a fait perdre, au maximum, que 44 milligrammes d'iode pour 100 grammes d'iodol.

M. A. Raynaud fait part à la Société de quelques remarques qu'il a pu faire sur les différents modes d'attaque des minerais ocreux; il décrit une application à ces produits de l'attaque par l'acide fluorhydrique, et indique une méthode pratique d'analyse rapide.

Un mémoire détaillé de l'auteur paraîtra au *Bulletin*.

Société Chimique de France. — Section de Strasbourg.

SÉANCE DU 17 JUIN 1921.

Présidence de M. LABORDE, *président.*

MM. HACKSPILL et BOTOLFSEN ont repris l'étude de la méthode de préparation du carbure de calcium indiquée par H. MOISSAN et basée sur la décomposition du carbure acétylénique ammoniacal : $C^2Ca, C^2H^2, 4NH^3$ par la chaleur. Ils ont constaté qu'elle ne permet pas de préparer du carbure de calcium pur en partant de calcium, d'acétylène et d'ammoniac purs. Il y a toujours en même temps formation d'azoture, de cyanamide et de cyanure de calcium en proportions variables suivant la température.

MM. GAULT et R. WEICK exposent les résultats nouveaux qu'ils ont obtenus au cours de leurs recherches sur l'éther phénylpyruvique et spécialement en ce qui concerne l'influence que peut exercer l'introduction de groupes substituants dans le noyau benzénique sur l'existence de formes isomériques analogues à celles de l'éther phénylpyruvique lui-même. Les résultats obtenus sont jusqu'à présent négatifs.

Cette même étude, étendue à l'action de substituants dans la chaîne latérale de l'éther phénylpyruvique, a conduit à des réactions complexes. En particulier, l'action des amines sur l'éther phénylpyruvique bromé donne avant tout naissance à des produits de condensation non azotés bimoléculaires, se rattachant à l'éther diphénylpyruvique.

MM. H. GAULT et T. SALOMON ont condensé l'éther malonique avec la monobromacétone. Dans les conditions expérimentales où ils se sont placés, ils ont obtenu avec des rendements satisfaisants, l'éther monoacétonylmalonique $CH^3CO.CH^2.CH(CO^2C^2H^5)^2$. Cet éther fournit les dérivés habituels de la fonction cétone. L'acide chlorhydrique concentré à température ordinaire le saponifie aisément en acide acétonylmalonique, puis en acide lévulique. La condensation du dérivé sodé de l'éther avec les alcoylhalogènes constitue une méthode de préparation des acides α-alcoyllévuliques dont les auteurs se réservent l'étude.

M. Volmar, continuant ses recherches sur la synthèse photochimique des hydrates de carbone, a repris l'étude de l'action des radiations ultraviolettes sur l'aldéhyde formique.

1° En *présence de l'ultra-violet moyen* ($\lambda = 0^m,2$), l'aldéhyde formique, en solution alcaline, se transforme rapidement en un mélange d'acide formique et d'alcool méthylique, et la solution devient acide. Il n'a été observé aucune formation d'hydrate de carbone.

2° *En présence de l'ultraviolet extrême* ($\lambda = 0^m,18^{cm}$), la condensation s'est produite, surtout en présence d'hydrates alcalino-terreux. Le sirop jaunâtre obtenu, traité par l'acétate de phénylhydrazine, a laissé cristalliser quelques aiguilles jaunes d'une osazone fondant vers 200° et, par suite, différente de celle signalée par Inghitleri.

3° *En présence des catalyseurs* (sels de fer et de manganèse, etc.), la réaction s'est produite même en milieu neutre, et a conduit également à un sirop jaune dont on a pu retirer une osazone fondant vers 200°.

Ces cristaux, d'ailleurs impurs, sont vraisemblablement identiques à ceux obtenus par Sebor et Zdobniki. Par cristallisation dans l'alcool, leur point de fusion s'élève à 207° et se rapproche de celui de l'acrosazone de Fischer et Loeb (214°).

L'action photochimique conduirait donc à un mélange de sucres dont la plus grande partie donnerait avec la phénylhydrazine de l'acrosazone.

Un pli cacheté a été déposé par M. Gault, à la date du 16 juin 1921.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 25 JUIN 1921.

Présidence de M. Giran.

M. Aloy, en collaboration avec M. Massias, fait connaître l'influence qu'exercent certains agents mécaniques et physiques sur la production de la terpine. Les mélanges classiques de pinène, d'alcool et de NO^3H, soumis à l'action d'un courant d'air dans des

barboteurs de Villiers, donnent naissance en peu de temps à des cristaux de terpine, le liquide surnageant étant à peine teinté en jaune; la même méthode, appliquée à l'hydratation du pinène par HCl à 5 0/0, aboutit à la formation de cristaux de terpine en 48 heures environ.

L'action des rayons ultra-violets produits par une lampe « Silica-Westinghouse », type Z 8-6 ampères sous 100-120 volts, permet également d'abréger la durée de préparation de la terpine.

L'auteur a étudié l'influence de la nature des gaz barboteurs, du solvant organique et de la concentration des acides minéraux employés.

MM. P. Sabatier et B. Kubota ont étudié le dédoublement de l'alcool allylique en présence de divers oxydes catalyseurs, à 350°.

Le dédoublement le plus actif est provoqué par l'oxyde bleu de tungstène, qui fournit surtout, non l'allène qu'on pouvait attendre par déshydratation, mais le propylène, provenant d'une hydrogénation de l'allène par l'alcool allylique ramené à l'état d'acroléine; celle-ci est en partie dédoublée en éthylène et oxyde de carbone, transformé lui-même partiellement en anhydride carbonique et charbon.

L'alumine donne, à côté de cette formation de propylène, une isomérisation de l'alcool allylique en propanal, que des réactions intenses de crotonisation transforment en aldéhydes incomplètes bouillant jusqu'au-dessus de 250°. Les auteurs ont pu caractériser le mésitylène parmi les produits obtenus avec l'alumine.

L'oxyde manganeux donne surtout une déshydrogénation en acroléine. La thorine, la zircone, l'oxyde d'uranium, donnent des réactions voisines de celles de l'alumine ou de l'oxyde de tungstène.

M. J. F. Durand a préparé des alcoolates métalliques par double décomposition entre un sel et l'alcoolate de sodium, tous deux dissous dans l'alcool correspondant. On a, par exemple, dans le méthanol :

$$2CH^3ONa + CuCl^2 \rightarrow (CH^3O)^2Cu + 2NaCl$$

Le *méthylate cuivrique* ainsi obtenu est un gel de couleur vert pomme, dans lequel on distingue, au microscope, des cubes de chlorure de sodium (insoluble dans les alcools). Chauffé doucement, il perd son excès d'alcool et laisse une masse compacte,

que la chaleur décompose ensuite en carbone, cuivre, hydrogène et anhydride carbonique.

Les chlorures ou iodures de Fe, Ni, Co, Mn, etc... ont fourni de même les méthylates correspondants. Si on emploie un iodure, on peut obtenir le méthylate pur, car NaI formé est soluble dans l'alcool. D'autres sels solubles dans le méthanol ont été aussi employés : nitrates, chlorates, etc... On peut utiliser le méthylate de baryum, au lieu de celui de sodium.

Ces recherches ont été étendues aux éthylates. En particulier $AlCl^3$ donne avec l'éthylate de baryum dissous dans l'éthanol, un précipité de $BaCl^2$ et une solution d'*éthylate d'aluminium* dont on a ainsi une préparation commode, en vue de son application à des synthèses.

Les allylates de sodium et de calcium, qui n'étaient pas connus, ont été préparés par l'action de l'alcool allylique sur l'acétylure métallique correspondant. Ces corps permettront, par l'emploi de la méthode indiquée plus haut, d'atteindre d'autres allylates métalliques. L'auteur se propose d'étudier l'action de la chaleur sur les alcoolates nouveaux, pour compléter les recherches qu'il a déjà commencées dans cette voie.

MM. P. Sabatier et J. F. Durand ont préparé des acétylures métalliques par l'action, sur le carbure de calcium, de sels métalliques anhydres dissous dans le méthanol absolu. Avec $MnCl^2$, $CoCl^2$, $NiCl^2$, $FeCl^3$, $CdCl^2$, etc..., on obtient des corps *non explosifs*, donnant de l'acétylène, les uns par l'action de l'eau bouillante, les autres par l'action de l'acide chlorhydrique.

Les chlorures cuivrique et mercurique, le nitrate d'argent, le chlorate de plomb, ont donné des acétylures *explosifs*. L'analyse devra décider si cet acétylure de plomb, qui paraît nouveau, possède l'une des formules :

Dans le premier cas, on aurait sans doute le seul exemple connu du plomb *bivalent* lié directement au carbone; dans le second cas, on aurait un composé *spiro*, dérivé d'une sorte de cyclopropane.

Tous les acétylures ainsi obtenus sont mélangés d'un peu de méthylate de calcium, dont on les débarrasse par un lavage au méthanol bouillant.

M. Clarens montre comment, par l'étude de la vitesse d'absorption de l'oxygène par les vins ou les solutions de tannins, en milieu alcalin, on peut :

1° Y déceler l'existence de trois substances ou groupes de substances à vitesses d'oxydation différentes; 2° Y évaluer avec précision, la proportion relative de ces substances.

Le mémoire sera publié dans le *Bulletin*.

M. Abribat indique une modification au pont de Kohlrausch destinée particulièrement à la mesure des faibles conductibilités. Le minimum de son du téléphone, employé dans la méthode classique comme instrument de zéro, est très difficile à percevoir quand on fait des mesures sur des solutions très peu conductrices.

L'emploi de l'amplificateur à Kénotrous permet d'intensifier le son du téléphone et de mieux percevoir le minimum.

L'appareil employé, que présente l'auteur, est analogue à ceux en usage en télégraphie sans fil. Ce dispositif a été imaginé en vue de l'étude de faibles conductibilités telles que celles des verres, des porcelaines et en particulier des plaques photographiques. Un mémoire détaillé paraitra dans le *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 79. — Pratique de la photographie des cristaux transparents; par MM. M. FRANÇOIS et CH. LORMAND.

(5.7.1921).

Qui de nous n'a lu avec intérêt l'article remarquable que l'on trouve dans le Dictionnaire de Wurtz, sur l'analyse microchimique (1). A sa lecture, la préparation des cristaux microscopiques, qui servent à la caractérisation de certains métaux, métalloïdes et acides, semble une chose fort amusante et effectivement, il est infiniment agréable de regarder ces petits cristaux si parfaits, si réguliers, si complets dans leurs formes; on ne s'en lasse pas

(1) 2e Supplément, t. 1, p. 265.

comme on ne se lasse pas d'admirer les perfections de la nature. Depuis que l'article du Dictionnaire de Wurtz a été écrit, l'analyse microchimique s'est considérablement développée. On s'en sert actuellement pour caractériser de nombreux composés organiques et particulièrement les composés azotés plus ou moins basiques, qui sont aptes à former beaucoup de combinaisons microcristallines. Ainsi, au cours des deux années 1919-1920, a-t-on vu paraître dans les périodiques français un excellent travail de MM. van Itallie et van der Veein sur la caractérisation du véronal, du luminal et du proponal et d'autres non moins bons de M. Denigès sur l'emploi de l'acide iodique pour caractériser le calcium, le strontium, le baryum et l'ammoniaque gazeuse, etc.

Or, il faut bien avouer que si la caractérisation d'un corps par ses dérivés microcristallins est un procédé sûr, un procédé d'avenir, de beaucoup supérieur aux réactions colorées, les chimistes manquent encore d'une organisation méthodique pour pratiquer ce procédé en toute sécurité.

Il est connu que l'on peut caractériser par leurs formes microscopiques la glucosazone et la lactosazone et décider par là si une solution sucrée est une solution de glucose ou de lactose, mais où trouvera-t-on un dessin un peu approchant de leurs formes? Force est de se contenter d'une vague description faite en langage courant ou de préparer comme terme de comparaison la glucosazone ou la lactosazone en partant des sucres purs. De même, la meilleure réaction de la cocaïne, la seule bonne, peut-on dire, consiste à préparer le permanganate de cette base et à l'examiner au microscope. Les tables carrées, d'un si beau rose, si harmonieusement et si richement jetées les unes sur les autres sont caractéristiques pour celui qui les a vues plusieurs fois; mais celui qui ne fait pas couramment cette réaction pourra se tromper et prendre pour du permanganate de cocaïne des cristaux de permanganate de potasse produits par évaporation sur le bord de la préparation.

Il apparaît qu'en raison de la multiplicité des formes microcristallines déjà décrites et à venir, il serait utile de posséder le dessin exact de chaque espèce microcristalline et d'en faire une sorte d'atlas disposé pour être consulté rapidement et permettant de comparer la forme que l'on a sous les yeux dans le microscope à la forme de l'espèce soupçonnée. Le dessin le mieux fait étant toujours imparfait, c'est la photographie qui doit servir de base pour la création de cet atlas.

C'est pourquoi nous avons pensé qu'il y avait quelque utilité à écrire cet article sur la photographie des cristaux microscopiques.

On entend émettre des opinions très différentes sur ce sujet. Les uns disent que la photographie des cristaux est très facile, mais n'ont aucun cliché à montrer; d'autres avouent qu'ils ont dû prendre cent clichés d'un même corps avant d'en avoir un qui soit présentable; d'autres encore prétendent que la photographie des cristaux est impossible dès que leur épaisseur cesse d'être extrêmement faible. Ce qui est certain, c'est qu'il se fait de bons clichés. Ce qu'il faut, c'est qu'un chimiste un peu habile puisse arriver en deux ou trois poses à un cliché reproduisant fidèlement les cristaux, qu'ils soient minces ou épais, incolores ou colorés, non pas un cliché d'art mais un cliché fidèle. Or, on peut très bien arriver à ce résultat si l'on veut bien opérer méthodiquement comme nous l'indiquerons.

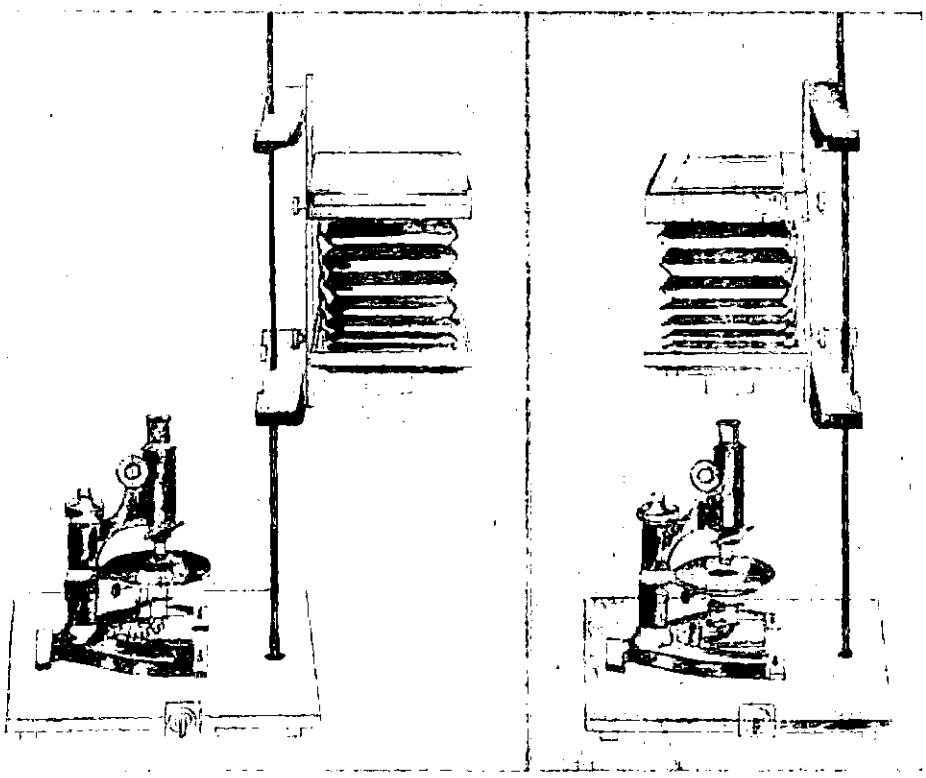
L'idée générale qui préside à la méthode consiste à ne rien laisser à l'appréciation personnelle, au sentiment, au jugé dans les facteurs qui assurent l'exécution d'un cliché, facteurs qui sont l'éclairage, la mise au point, le choix des plaques sensibles, le temps de pose, la nature et la durée d'action du révélateur. On peut dire dès maintenant que si l'éclairage a une valeur constante, si la plaque sensible est toujours identique à elle-même, si la mise au point se fait automatiquement et si l'action du révélateur, toujours le même, est poussée à fond, il ne reste qu'une chose soumise à l'appréciation de l'exécutant, le temps de pose. Mais précisément, en raison de l'invariabilité des autres facteurs, il sera toujours facile de corriger le temps de pose pratiqué dans le premier essai et de le corriger en toute connaissance de cause pour arriver à un bon résultat au second essai. Nous montrerons d'ailleurs comment le premier temps de pose employé peut être déterminé avec une grande approximation.

Appareil.

On aurait tort de croire qu'une chambre noire perfectionnée, sortant d'une maison réputée, est indispensable pour faire de bonnes photographies de cristaux. On obtient de très bons résultats avec une chambre noire de construction très primitive pourvu qu'elle satisfasse aux deux conditions suivantes : qu'elle demeure exactement dans la position qu'on lui a donnée, que l'introduction et l'enlèvement du châssis portant la plaque sensible soit facile et

se fasse à frottement doux, ainsi que l'ouverture du châssis lui-même. Si, en effet, on opère dans un cabinet noir, comme nous le conseillons sans réserve, avec une chambre noire dépourvue de son objectif photographique, le rôle de la chambre noire se réduit sensiblement à être un support portant à sa partie supérieure des rainures pour l'introduction des châssis.

Pour notre part, nous employons un dispositif très simple que l'on peut construire soi-même et qui a l'avantage de permettre de



1 2

Fig. 1.

faire l'observation microscopique sans être gêné par la présence de la chambre noire que l'on ramène au-dessus du microscope seulement au moment de la photographie. Une chambre noire en bois et à soufflet, portée à son maximum de développement, est fixée par les vis qu'elle porte d'ordinaire sur une solide planchette qui maintient le parallélisme de la paroi portant la glace dépolie et de la paroi opposée qui porte normalement l'objectif photographique. Cette planchette est elle-même solidement fixée par ses deux extrémités sur deux tassaux perpendiculaires courts et épais. Ceux-ci sont percés en leur milieu d'un trou qui permet d'engager tout le système sur une tige de fer ronde, verticale, reposant sur un socle en bois, c'est-à-dire, sur un dispositif qui rappelle le

support universel des chimistes, tige qui porte un arrêt à une hauteur telle que la partie inférieure de la chambre noire vienne à un centimètre environ au-dessus de l'oculaire du microscope. L'arrêt est disposé de telle façon que la chambre noire légèrement soulevée puisse faire une révolution complète autour de la tige et se fixer dans la position 1 (*fig.* 1) ou dans la position 2 exactement au-dessus du microscope. On fait les observations avec l'œil quand la chambre noire est dans la position 1 et on la ramène à la position 2 pour faire la photographie.

Il est évident qu'il est indispensable que l'axe de la chambre noire coïncide avec l'axe du microscope. On détermine la position exacte que doit occuper celui-ci pour remplir cette condition et on rend immuable cette position en fixant sur le socle en bois qui supporte la tige verticale quatre cales entre lesquelles peut s'engager le pied du microscope.

Éclairage.

Si le mode de construction de la chambre noire importe peu, le mode d'éclairage a une importance considérable. Nous estimons qu'il est tout à fait néfaste de se servir des procédés généralement suivis et qui consistent à renvoyer sur la préparation, au moyen du miroir du microscope, la lumière d'une lampe à pétrole ou à gaz ou d'une lampe électrique ou d'une lampe Nernst. En effet, suivant l'inclinaison du miroir, on envoie sur la préparation une petite partie ou une grande partie de la lumière émise par la source sans que rien permette d'apprécier cette quantité, d'où variation de la quantité de lumière d'une pose à l'autre. Le miroir du microscope subit fréquemment entre la mise au point et la pose un déplacement assez fort pour modifier du tout au tout la quantité de lumière envoyée sur la préparation. L'intensité de la source lumineuse est variable si elle est due à la combustion du pétrole ou du gaz. Enfin, on est obligé avec ces divers systèmes d'éclairage, d'ouvrir le volet du châssis pendant que l'éclairage fonctionne pour commencer la pose et de le refermer pour la terminer, ce qui produit des trépidations fâcheuses pour la netteté du cliché.

Tous ces inconvénients sont évités si on emploie une lampe à incandescence placée dans l'axe du microscope sous la platine et que l'on peut allumer ou éteindre par le fonctionnement d'un interrupteur placé à distance. Sa position reste invariable; son intensité lumineuse demeure constante si le courant qui l'alimente reste constant, ce qui est toujours facile à réaliser. Enfin, si on opère

dans un cabinet noir, comme cela a déjà été recommandé d'une façon expresse, il est facile d'ouvrir le châssis dans la demi-obscurité produite par une lanterne à verre rouge et de faire jaillir la lumière par le jeu de l'interrupteur pendant un nombre déterminé de secondes sans que l'appareil subisse aucun ébranlement.

L'éclairage doit être celui qui a été décrit par nous à propos de l'examen des cristaux opaques par réflexion (1). Il consiste en une lampe de 3v,5 et de 15 mm. de diamètre disposée dans un tube d'oculaire. Cet éclairage peut être placé dans l'axe du microscope par un dispositif quelconque, mais, pour le mieux, à la place de l'éclairage Abbe dans le support de celui-ci. Si le filament de la lampe est au foyer de la lentille supérieure de l'oculaire, on produit un faisceau de lumière parallèle dont le pouvoir éclairant ne varie pas de façon sensible avec la distance à l'objectif, en sorte que cette distance n'a pas besoin d'être fixée avec précision.

Mise au point.

Pour mettre au point, on se sert ordinairement de la glace dépolie que l'on rapproche ou éloigne de l'objectif du microscope jusqu'à l'obtention d'une image nette, mais on peut aussi laisser la glace dépolie dans une position fixe et déplacer l'objectif microscopique par rapport à l'objet à photographier. Ce dernier procédé est seul recommandé ici.

Mais, même dans un cabinet noir, cette mise au point est très pénible et incertaine pour des cristaux transparents et incolores de petite dimension, c'est-à-dire dans les conditions les plus favorables ; elle est illusoire pour les cristaux colorés et tout à fait impossible pour les cristaux vus par réflexion. Nous avons donc été amenés à faire la mise au point automatiquement par la disposition suivante.

La mise au point ayant été faite pour l'œil avec l'objectif choisi et un oculaire déterminé, la mise au point sur la glace dépolie s'obtient en tournant la vis micrométrique d'un nombre de degrés déterminé expérimentalement à l'avance pour chaque cas, c'est-à-dire pour l'association de l'objectif choisi avec la série des oculaires 1. 2. 3. 4. Huyghens, 12 et 18 compensateurs. On peut par une méthode semblable passer de la mise au point faite pour l'œil, un objectif déterminé et l'oculaire 1 à la mise au point sur la

(1) *Bull. Soc. chim.* 4e, 1921, t. 29, p. 373.

glace dépolie pour la photographie sans oculaire. Il est donc indispensable de se constituer un tableau des mises au point.

Pour établir ce tableau, qui est évidemment propre à l'appareil de chacun, on commence par munir le bouton molleté de la vis micrométrique d'un disque circulaire plat divisé en 360° et on trace sur le montant du microscope un trait vertical bien visible à partir duquel se fera la lecture des divisions du cercle gradué. On choisit alors une bonne préparation microscopique, comme une préparation de Pleurosigma, et, le cercle gradué étant au 0°, on met la préparation au point pour l'œil en se servant uniquement du mouvement à crémaillère ou en faisant mouvoir à la main le tube du microscope et sans toucher en quoi que ce soit la vis micrométrique dont le cercle reste au 0°. On amène alors au-dessus du microscope la chambre noire munie de la glace dépolie et on tourne la vis micrométrique jusqu'à ce que l'image de la diatomée apparaisse sur la glace dépolie avec une netteté parfaite. On note le sens de la rotation de la vis micrométrique et le nombre de degrés dont on a tourné pour obtenir le résultat. On recommence trois à quatre fois cette détermination et prend la moyenne des chiffres obtenus.

Evidemment, il y a tout intérêt à commencer par l'objectif le plus faible combiné à l'oculaire du numéro le plus bas, puis à poursuivre ces déterminations pour toutes les combinaisons des objectifs et des oculaires dont on dispose.

On se constitue ainsi un tableau dont il n'y a plus qu'à appliquer les données toutes les fois que l'on veut passer de l'observation à la photographie.

Il est à noter que le déplacement se fait dans le sens du relèvement de l'objectif quand on photographie avec oculaire et dans le sens de l'abaissement de l'objectif quand on photographie sans oculaire.

Voici, à titre d'exemple, deux tableaux qui se rapportent à des objectifs et oculaires de Nachet et à une distance fixe de 483 mm. entre la platine et la glace dépolie. Il est bien évident, comme nous l'avons déjà fait remarquer, que chacun doit renouveler ces déterminations pour son appareil.

Photographie avec objectif et oculaire.

Déplacements angulaires à imprimer à la vis micrométrique pour passer de la mise au point faite avec l'œil pour l'objectif et l'oculaire considérés à la mise au point sur la glace dépolie.

Distance fixe de la platine à la glace dépolie = 483 mm.

Objectif.	Oculaire.	Grossissement en diamètre.	Déplacement à donner.
N° 3	N° 1	44	—100° (1)
3	2	65	— 65°
3	3	93	— 20°
3	4	105	— 25°
3	C. 12	125	— 10°
3	C. 18	200	0
N° 5	N° 1	145	— 10°
5	2	205	— 20°
5	3	290	+ 2°
5	4	340	+ 2°
5	C. 12	390	0
5	C. 18	620	0

(1) Le signe + signifie déplacement dans le sens de l'abaissement de l'objectif ; le signe — dans le sens du relèvement.

Photographie avec objectif sans oculaire.

Déplacements angulaires à imprimer à la vis micrométrique pour passer de la mise au point faite avec l'œil pour l'objectif déterminé et l'oculaire n° 1 à la mise au point sur la glace dépolie.

Objectif.	Grossissement en diamètre.	Déplacement à donner.
N° 3	24.5	+ 360° × 3 + 190°
N° 5	77.0	+ 155°

Détermination du grossissement.

Il est indispensable pour la suite et en particulier pour la détermination des temps de pose de connaître le grossissement que subit l'objet quand son image vient se peindre sur la glace dépolie. Le meilleur moyen d'y arriver est de photographier avec chaque combinaison possible d'objectif et d'oculaire ou avec chaque objectif sans oculaire un micromètre gravé sur verre. Sur la photographie obtenue, on mesure la longueur occupée par un centième ou un dixième de millimètre et on obtient le grossissement en diamètre d'où il est facile de déduire le grossissement en surface.

Choix des plaques.

Tous les facteurs ayant été déterminés avec netteté, il faut encore déterminer la plaque sensible que l'on devra employer. Si, en effet, on changeait continuellement la nature des plaques sensibles, on ne pourrait tirer aucun profit de la fixité de la source lumineuse. Il est évident que l'on a intérêt à choisir une plaque qui convienne aux cas les plus variés et qui soit en même temps très sensible. La grande sensibilité n'est pas d'une importance capitale pour la photographie des cristaux transparents incolores, elle l'est pour la photographie des cristaux transparents colorés: elle joue un rôle capital dans la photographie de cristaux opaques. Nous nous sommes longtemps servi des plaques Lumière à étiquette violette; puis, après avoir essayé de tout, nous avons fixé notre choix sur les plaques panchromatiques Jougla et en voici les motifs. Tandis que la plaque Lumière à étiquette violette demande pour le cas d'un cristal jaune foncé ou brun baignant dans son eau mère une pose cent fois plus longue que pour le cas d'un cristal incolore, la plaque panchromatique, sensible à toutes les radiations, n'exige qu'un temps de 4 à 6 fois plus long. C'est un grand avantage.

Cette plaque a la réputation d'être délicate à manier; cependant, si on prend les précautions que nous indiquons, elle ne donne jamais de voile.

Développement.

Ici encore doit figurer le principe déjà énoncé de ne rien laisser au hasard ni au jugement de l'opérateur. Il nous a donc paru qu'il était indispensable de pousser à fond le développement de l'image

latente par un séjour prolongé dans le révélateur, parce qu'on ne peut établir rigoureusement le temps de pose que si on tire un parti complet de l'action chimique de la lumière sur toutes les plaques. On prolonge donc le séjour dans le révélateur pendant trente minutes indistinctement pour toutes les plaques.

La plaque panchromatique étant très sensible, on la manie dans un cabinet noir où ne filtre aucune trace de lumière et en se servant d'une lanterne à papier Viridia. Il est même indispensable de protéger la plaque contre cette lumière pendant le développement. Pour cela, on peut employer un système très simple (*fig.* 2). Il consiste à enfermer la ou les cuvettes servant au développement

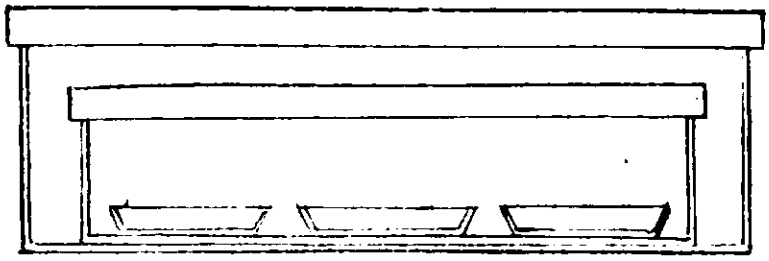


Fig. 2.

dans une boite en bois tapissée de papier noir et portant un couvercle rabattu. Cette première boite est contenue dans une seconde semblable et légèrement plus grande. La pose faite, on dépose la plaque dans la cuvette garnie du révélateur et on remet les deux couvercles. On laisse le développement se produire pendant trente minutes uniformément. Pendant ce temps, on est libre d'éclairer le cabinet noir et de vaquer à d'autres opérations.

Le révélateur employé est un révélateur acide au chlorhydrate de diamidophénol. Il comprend :

Chlorhydrate de diamidophénol	6 gr.
Sulfite de soude cristallisé	92 gr.
Bisulfite de soude liquide	20 cc.
Solution de bromure de potassium à 10 0/0	6 cc.
Eau q. s. pour 600 cc.	

Les plaques sont abandonnées 30 minutes dans ce révélateur. Après ce temps, elles sont lavées sommairement et plongées dans un bain de fixage acide comprenant :

Hyposulfite de soude	200 gr.
Bisulfite de soude liquide	100 cc.
Eau q. s. pour 1 litre.	

La cuvette qui contient le bain, elle aussi, placée dans une boîte à couvercle. Le fixage est suivi des lavages suivant les rites ordinaires.

Temps de pose.

Si l'on veut éviter des tâtonnements toujours renouvelés, il est indispensable de constituer pour l'appareil que l'on emploie un tableau des temps de pose dans lequel on trouve avec une grande approximation les temps de pose à appliquer pour un grossissement déterminé, c'est-à-dire pour chaque objectif combiné à chaque oculaire et pour chaque couleur des cristaux.

Pour établir ce tableau, on se base à la fois sur des observations d'expérience et sur des principes très simples, bien que totalement méconnus. Voyons d'abord ce dernier point.

Soit un objet transparent et incolore placé sur la platine, ayant la forme d'une cercle de diamètre d, recevant une quantité de lumière égale à l'unité ; lorsque son image sera transportée sur la glace dépolie avec un grossissement de 10 diamètres, la surface de l'objet qui était $\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2$ sera devenue $\pi\left(\frac{10\,d}{2}\right)^2$, soit cent fois plus grande. Mais, la quantité de lumière est restée la même, la quantité de lumière que reçoit une portion de la surface de la glace dépolie de diamètre $\frac{d}{2}$ sera cent fois plus petite que celle que reçoit la même surface de l'objet lui-même. Si le grossissement est de cent diamètres, la surface deviendra $\pi\left(\frac{100\,d}{2}\right)^2$ et la quantité de lumière que recevra l'unité de surface de la glace dépolie sera dix mille fois plus petite que celle que reçoit l'unité de surface de l'objet placé sur la platine.

Autrement dit, la quantité de lumière reçue par l'unité de surface de la plaque sensible est en raison inverse des carrés des grossissements et il s'en suit que pour passer du temps de pose qui était favorable pour un grossissement de 10 diamètres au temps de pose avantageux pour un grossissement de 100 diamètres, il faut multiplier le premier temps de pose par le rapport inverse des carrés des diamètres obtenus sur la plaque photographique, abstraction faite du pouvoir absorbant propre aux lentilles des objectifs et oculaires.

Partant de ce principe, si on a patiemment établi par expérience, en tâtonnant, quel est le meilleur temps de pose pour l'objectif le plus faible combiné avec l'oculaire le plus faible (cristaux transpa-

rents et incolores) et si on possède un tableau exact des grossissements obtenus sur la glace dépolie, on peut calculer les temps de pose pour toutes les combinaisons possibles d'objectifs et d'oculaires.

Si, par exemple, on appelle :

T. le temps de pose pour l'objectif 2 combiné à l'oculaire 1.
x le temps de pose cherché.
D le grossissement en diamètres pour l'objectif 2 et l'oculaire 1.
d le grossissement en diamètres pour une autre combinaison d'objectifs et d'oculaires.

on aura :

$$\frac{x}{T} = \frac{d^2}{D^2}$$

et :

$$x = \frac{d^2 \times T}{D^2}$$

D'autre part, pour déterminer le temps de pose nécessaire pour les cristaux colorés, on peut se baser sur un fait que nous avons vérifié expérimentalement et qui consiste en ce que les temps de pose trouvés pour les cristaux incolores transparents doivent être multipliés par un certain coefficient qui est approximativement :

2 pour les cristaux colorés très pâles
4 pour les cristaux bleus, verts et jaune foncé
8 pour les cristaux orangés, rouges et violets

C'est seulement dans certains cas très rares, tel que celui de cristaux de permanganate de potasse dans leur eau mère, que ce coefficient a été trouvé de 32 (1).

A vrai dire, si l'on veut constituer un tableau vraiment précis des temps de pose pour son appareil, on doit déterminer par tâtonnement le temps de pose le meilleur pour chaque objectif combiné à l'oculaire n° 1, l'objet photographié étant un cristal incolore et transparent, et en déduire par calcul les temps de pose pour toutes les combinaisons possibles de cet objectif avec les différents oculaires, cela, parce que chaque objectif a des qualités propres.

(1) Il est évident que ces notions se rapportent exclusivement à l'emploi de plaques panchromatiques.

Il y a lieu, à ce sujet, de préciser un point de technique qui a son importance. Pour pouvoir mesurer les temps de pose avec une exactitude suffisante sans le secours d'appareils spéciaux, il faut que les temps de pose les plus courts soient au moins de quatre secondes que l'on pourra mesurer en comptant, ou mieux, au moyen d'un compte-secondes. Or, l'éclairage que nous avons décrit donne une lumière assez vive pour que le temps de pose favorable pour les cristaux transparents soit inférieur à une seconde. On a donc intérêt à diminuer l'éclairage, ce que l'on obtient en interposant entre la lampe et la lentille de l'oculaire dans lequel elle est logée, mais très près de la lampe, un certain nombre de petits disques de papier paraffiné, 6 pour le cas des cristaux transparents qu'ils soient incolores ou colorés.

Nous donnons ici comme exemple un tableau des temps de pose qui correspond à notre appareil. Il permet de faire une première pose approchée et, après l'examen du premier cliché, une correction conduisant à une seconde pose exacte.

Photographie avec objectif et oculaire.

TEMPS DE POSE

Distance fixe de la platine à la glace dépolie = 483 mm.

Objectif.	Oculaire.	Grossissement en diamètre.	Temps de pose pour cristaux transparents moyens.
N° 3	N° 1	44	8 secondes
3	2	65	17 —
3	3	93	36 —
3	4	105	46 —
3	C. 12	125	85 —
3	C. 18	200	272 —
N° 5	N° 1	145	1 minute
5	2	205	2 minutes
5	3	290	4 —
5	4	340	5 m. 1/2
5	C. 12	390	8 minutes
5	C. 18	620	20 —

Photographie sans oculaire.

TEMPS DE POSE

Distance fixe de la platine à la glace dépolie = 183 mm.

Objectif.	Grossissement en diamètre.	Temps de pose pour cristaux transparents incolores.
N° 3	24.5	4 secondes
N° 5	77.0	39 secondes

Considérations d'ensemble et technique à suivre.

a) Il est d'abord évident que pour obtenir de bonnes photographies de cristaux, il faut avoir de beaux cristaux et que l'on ne peut demander à la méthode de reproduire un beau ce qui est laid. Des procédés favorables à la production de beaux cristaux microscopiques pourront être donnés ultérieurement.

b) On ne doit jamais photographier par transparence des cristaux secs, mais toujours des cristaux baignant dans l'eau mère où ils se sont formés. C'est une condition essentielle de réussite.

c) Les cristaux ayant été obtenus et occupant le fond d'un tube à essai ou d'un vase quelconque, on en prélève une toute petite quantité en plongeant dans le liquide un tube de verre de 2 à 3 mm. de diamètre intérieur, non effilé, sur l'extrémité supérieure duquel on appuie la pulpe de l'index jusqu'à ce que l'extrémité inférieure de ce tube soit au contact des cristaux. Soulevant alors le doigt, on voit monter dans le tube, qui était resté plein d'air, une certaine quantité de liquide et de cristaux. Obturant de nouveau la partie supérieure du tube avec le doigt, on le soulève et dépose sur une lame de microscope une goutte de liquide chargé de cristaux. On recouvre d'une lamelle.

Mais, il n'est pas permis de s'en tenir là, car la préparation manque de stabilité. Pendant qu'on l'examine et fait des préparatifs en vue de la photographie, le liquide s'évapore par les bords de la lamelle, les bulles d'air s'agrandissent, les cristaux se déplacent; pareil déplacement peut se produire au cours de la pose. Il faut donc luter la préparation. On y arrive d'une façon très satisfaisante en utilisant un lut dont la formule a été trouvée par M. Rondeau du Noyer et qui se compose de 80 gr. de colophane et de 20 gr. de graisse de laine. M. Rondeau du Noyer

l'applique, fondu, sur le bord de la lamelle. Dans le cas de préparation de cristaux, il est préférable de le dissoudre dans un peu de benzine, le liquide visqueux obtenu est appliqué sur les bords de la lamelle au moyen d'un petit pinceau. A partir de cette application, la préparation ne subit plus d'altération et se prête à toutes les manipulations bien que le durcissement du lut demande plusieurs jours. Il convient de conserver ces préparations dans la position horizontale.

d) On peut photographier de trois façons — avec objectif microscopique sans oculaire — avec objectif microscopique et oculaire — avec objectif microscopique et oculaire et en même temps objectif photographique. C'est évidemment à chacun de choisir.

A notre avis, les meilleurs clichés sont obtenus quand on emploie la première façon, c'est-à-dire la photographie sans oculaire. La netteté du cliché est à son maximum. Le grossissement obtenu est faible, mais il est toujours possible d'examiner à la loupe l'image fixée sur le papier et l'épreuve supporte avantageusement ce grossissement.

La photographie avec oculaire donne des grossissements plus considérables. Elle convient bien pour des préparations très minces de tissus végétaux ou des cristaux lamellaires d'épaisseur minime, mais ne donne pas d'aussi bons résultats que la première façon quand les cristaux sont très épais.

Enfin, lorsqu'on photographie en employant à la fois l'objectif microscopique, l'oculaire et l'objectif photographique, on obtient de très forts grossissements, mais cette troisième façon n'est avantageuse que pour des préparations extrêmement minces.

La difficulté de la photographie des cristaux consiste en ce qu'ils ont une épaisseur notable et que, de ce fait, on ne peut mettre en même temps au point toutes leurs parties. Aussi, est-il prudent de rechercher les faibles grossissements, ce qui atténue dans une large mesure cette difficulté.

e) La préparation de cristaux ayant été lutée et ayant pris sa forme définitive, on l'examine au microscope avec l'objectif qui semble le plus convenable; on cherche dans la préparation la partie qui présente les formes les plus caractéristiques, les groupements les plus beaux; on amène cette partie dans l'axe du microscope et fixe la préparation au moyen des pinces de façon qu'elle ne se déplace plus. On met alors le cercle gradué au 0° et fait une mise au point très parfaite pour l'œil en se servant du mouvement à crémaillère seulement ou en manœuvrant à la main

le tube du microscope, si ce dernier n'a pas de mouvement à crémaillère.

f) C'est à ce moment qu'il convient de faire tourner la vis micrométrique de la quantité indiquée par les tableaux pour passer de la mise au point faite avec l'œil à la mise au point sur la glace dépolie et d'amener ensuite la chambre noire au-dessus du microscope.

g) On lit dans le tableau des temps de pose le temps nécessaire pour l'objectif et l'oculaire employés ainsi que pour la couleur des cristaux, puis, on supprime l'éclairage électrique du microscope et l'éclairage général du cabinet noir, ne conservant qu'une lampe à verre rouge ou à papier Viridia. On met en place le châssis garni de la plaque sensible, on l'ouvre et procède à la pose en rétablissant l'éclairage électrique du microscope pendant le nombre de secondes convenable.

h) Il ne reste plus qu'à s'occuper du développement, et, après la dessiccation du négatif sur verre, de la mise sur papier.

Nous ferons remarquer que l'image sur papier ne rend pas tout à fait exactement l'aspect d'une préparation microscopique, qui, par essence, est constituée par un objet transparent placé sur un fond fortement éclairé. Nous émettons l'opinion que le meilleur moyen de rendre l'aspect de la préparation est de faire des positifs sur verre et de les examiner par transparence devant un fort éclairage. Il serait évidemment mieux encore de faire des positifs en couleur sur verre et de les examiner par transparence avec un éclairage puissant. Ce sont là des notions à mettre au point.

(Laboratoire central d'étude et d'analyse.
Faculté de pharmacie de Paris.)

N° 80. — Sur un molybdo-quinate d'ammonium; par M. Georges TANRET.

(8.7.1921.)

Les recherches de Gernez (1887-1889) ont établi que les acides-alcools optiquement actifs (acide tartrique, acide malique...) subissent des modifications notables de pouvoir rotatoire quand à leur solution on ajoute des quantités progressivement croissantes d'un molybdate alcalin acide, tel que l'heptamolybdate d'ammoniaque. L'acide quinique obéit à cette règle (1).

(1) Rimbach et Schneider, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1903, t. **44**, p. 467. — Mazzucchelli, Ranucci et Sabatini, *Gaz. chim. ital.* (2), 1913, t. **43**, p. 26.

Au cours d'un précédent travail (1), j'ai montré que dans le cas de l'acide quinique la courbe traduisant ces variations de pouvoir rotatoire passe par deux maxima entre lesquels s'intercale un minimum; j'ai de plus observé que la valeur numérique de ce minimum diminue avec le temps, tandis que se dépose un polymolybdate dont la précipitation entraine un nouvel état d'équilibre de la solution. C'est de ce sel que j'apporte ici l'analyse.

On le prépare en dissolvant 10 gr. acide quinique et 7gr,50 molybdate dans 140 cc. eau (soit 1 mol. d'acide pour 1/8 mol. de sel). Abandonnée à elle-même, la liqueur dépose lentement un corps peu soluble dont la précipitation n'est complète qu'au bout de plusieurs semaines (2 mois et demi à 12°). On le recueille sur filtre, lave à l'eau et sèche à l'air. Rendement : 11 à 12 grammes.

C'est une poudre blanche, microcristalline, de filtration souvent difficile à cause de sa ténuité. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude : elle se dissout dans les alcalis étendus, dans NO^3H à 1/10, dans un excès d'acide quinique. Un excès de molybdate d'ammoniaque ne la dissout pas.

Une analyse rapide permet d'y déceler, à côté d'anhydride molybdique, la présence de matière organique et d'ammoniaque. Le dosage rigoureux des éléments lui assigne la composition $(MoO^3, NH^3, C^7H^{12}O^6) + 0,5H^2O$. Il s'agit donc d'un complexe répondant à la forme d'un molybdo-quinate d'ammonium :

$$MoO^2 \begin{cases} O.C^7H^{10}O^5(NH^4) \\ OH \end{cases} - Aq$$

le départ de l'eau de cristallisation se faisant du reste sur l'acide sulfurique :

	Trouvé	Calculé.
MoO^3	39,34—39,29	39,78
NH^3	4,67—4,59	4,69
C	23,43—23,59	23,20
H total	4,62—4,56	4,42
H^2O (sur SO^4H^2)	2,35—1,90	2,48

0gr,700 ont donné 0gr,2755 et 0gr,275 MoO^3
1 gr. a donné 0gr,0167 et 0gr,0459 NH^3
0gr,8215 ont donné 0gr,706 CO^2 et 0gr,342 H^2O — 0gr,614 ont donné 0gr,5315 CO^2 et 0gr,2525 H^2O.
1 gr. a perdu 0gr,0235 et 0gr,0190

(Ces résultats numériques accusent un léger déficit en MoO^3 concomitant avec un léger excès de carbone).

(1) G. Tanret, *Bull. Soc. chim.*, 1921 (4), t. 29, p. 223.

On pourrait, semble-t-il, envisager de façon tout aussi vraisemblable la formule d'un quino-molybdate d'ammonium $MoO^2 < {O.C^7H^{11}O^5 \atop O(NH^4)}$, l'éthérification portant dans les deux cas sur un groupement alcoolique de l'acide quinique.

La réaction est naturellement plus rapide à chaud qu'à froid. C'est ainsi qu'à 100°, au bout de 12 heures, en matras scellé, elle a atteint (mesurée au polarimètre) les 43/100 de sa valeur normale : mais en même temps elle se complique de la formation de trimolybdate d'ammonium, sel assez peu soluble, qui, si les lavages ne sont pas suffisamment abondants, vient souiller le molybdo-quinate et augmenter sa teneur en MoO^3 (trouvé 40,24 et 40,16). C'est aussi cette même limite qui a été atteinte au bout de 12 heures de chauffe à 100° avec SO^4H^2 à 3 p. 100.

Dissous dans NO^3H à 1/10, ce corps a pour pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -22°,5$ [$P = 0^{gr},50$; $V = 15$; $\alpha = -1°30'$; $l = 2$]. Si à partir de ce chiffre on calcule le pouvoir rotatoire de l'acide entrant en combinaison dans ce sel, on le trouve égal à $-42°,4$, qui est justement celui de l'acide quinique.

La formation de ce complexe permet de comprendre les anomalies de la courbe mentionnée plus haut. Un excès de molybdate (1/2 mol.) mis en présence d'acide quinique (1 mol.) donne un composé, non encore isolé, dont $[\alpha]_D$ paraît voisin de $-72°$: mais si la quantité de molybdate entrant en réaction est insuffisante, le molybdo-quinate précédent prend naissance et tend à se précipiter, appauvrissant ainsi la solution en acide quinique, d'où la chute de déviation polarimétrique si marquée sur la courbe.

Ce corps est, dans la série des acides-alcools, un des rares complexes définis qui aient été isolés jusqu'ici. Il est à rapprocher de celui que, dans le groupe des alcools polyatomiques, j'ai récemment décrit (1) comme résultant de l'action du molybdate d'ammoniaque sur la mannite.

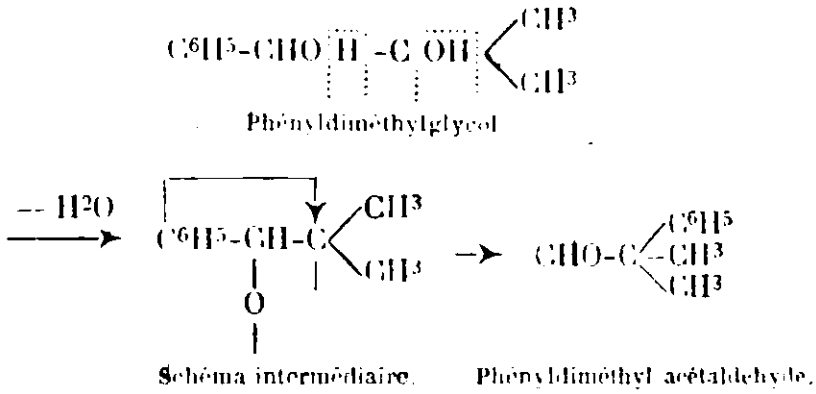
N° 81. — Transpositions semipinacoliques et semihydrobenzoïniques dans la série du phényldiméthylglycol. Action des acides dilués sur ce glycol et son oxyde; élimination de HI dans l'iodhydrine correspondante, par MM. M. TIFFENEAU et A. ORÉKHOFF.

(22.7.1921).

On sait que, sous l'influence déshydratante de l'acide sulfurique dilué à chaud, le phényldiméthylglycol se transforme en phényl-

(1) G. TANRET, *C. R.*, 1921, t. 172, p. 1500.

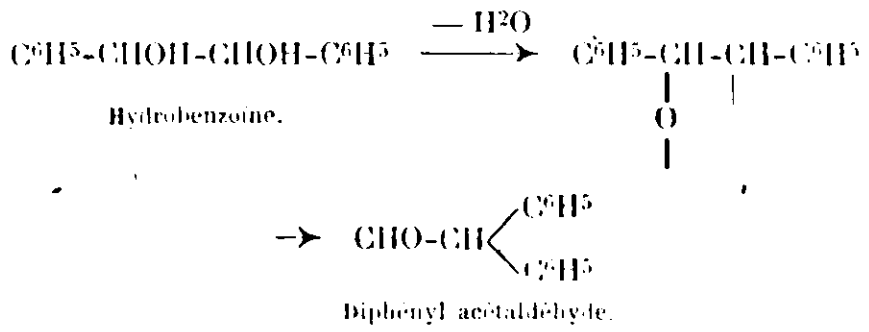
diméthylacétaldéhyde par suite d'une migration phénylique qui rattache cette transposition à celles de la série hydrobenzoïnique (1).



Ce rattachement est nettement évident si l'on considère que, dans cette réaction, l'oxygène résistant, c.-à-d. celui qui persiste sous forme d'oxygène aldéhydique (2), se trouve fixé à un carbone voisin d'un phényle, si bien que, dans le schéma intermédiaire ci-dessus, la partie de la molécule qui est le siège du phénomène migrateur C^6H^5-CH— est exactement la même que celle qu'on

O

observe dans la transposition hydrobenzoïnique type :



Aussi avons-nous donné à cette transposition le nom de semi-hydrobenzoïnique (3).

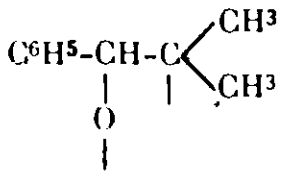
Si maintenant l'on envisage l'autre partie de la molécule du phényldiméthylglycol —C(OH)$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, partie qui n'appartient pas

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *C. R.*, t. **143**, p. 1212; *Ann. Chim. Phys.* 8, t. **16**, p. 237.

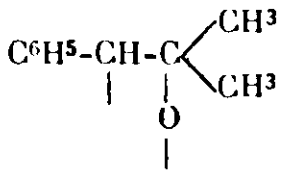
(2) L'oxygène non résistant est celui de l'oxhydryle le plus instable qui s'élimine à l'état d'eau.

(3) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.*, juin 1921 (4), t. **29**, p. 422.

au type hydrobenzoïne, mais seulement au type pinacolique puisqu'elle représente une moitié de pinacone, on peut se demander ce qui se passerait si le système intermédiaire possédait non plus la structure déjà figurée plus haut :

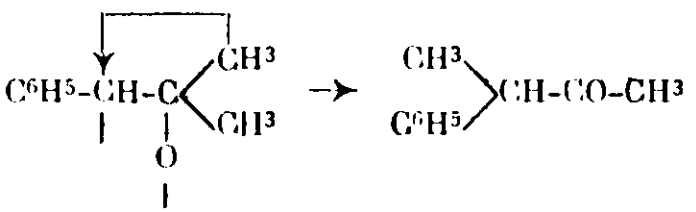


mais la structure isomère :

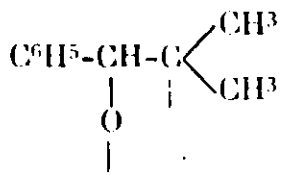


dans laquelle l'oxygène résistant se trouve fixé sur le carbone tertiaire.

On conçoit que, dans ce cas, le nouveau système ne pourrait trouver sa position d'équilibre qu'après une migration du méthyle, migration qui serait tout à fait analogue à celles observées dans la transposition pinacolique :



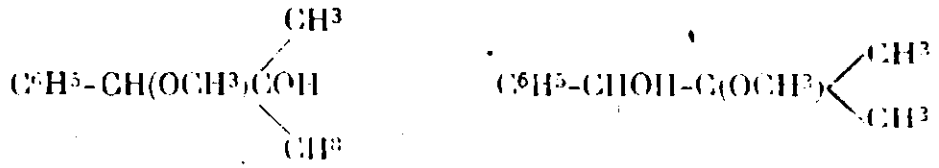
Malheureusement, il n'y avait pas lieu d'espérer réaliser ce système intermédiaire en partant du phénylditnéthylglycol (1), car, dans la déshydratation de ce glycol, il y a toujours élimination de l'oxbydryle tertiaire ce qui conduit invariablement à la même structure :



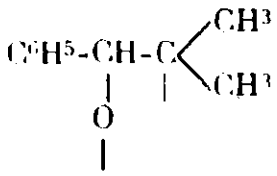
Il en est de même des deux éthers monométhyliques de ce

(1) Comme on le verra dans le mémoire suivant, Mlle Lévy a cependant pu, par l'emploi des acides concentrés, réaliser ce système intermédiaire.

glycol que nous avons tenu à préparer spécialement (1) :

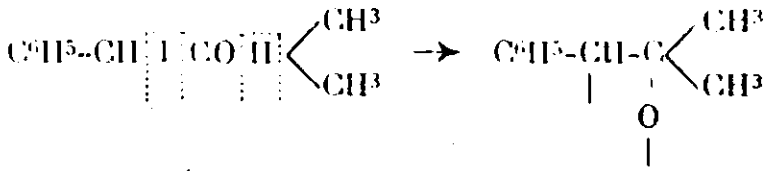


et qui conduisent l'un et l'autre, en passant par la même structure intermédiaire :



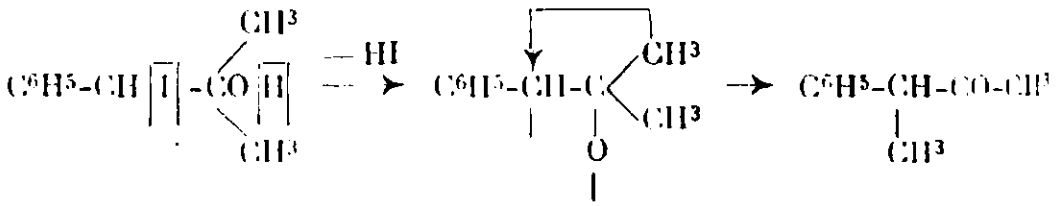
à la même phényldiméthylacétaldéhyde.

Par contre, on conçoit que l'une des deux iodhydrines du phényldiméthylglycol, celle qui possède l'atome d'iode sur le carbone secondaire, puisse être susceptible de conduire, par élimination de HI, à la structure cherchée :



L'étude de ces iodhydrines avait déjà été entreprise par l'un de nous (2) mais elle avait conduit à des résultats discutables et elle était, de plus, restée inachevée.

Nous avons repris cette étude et nous avons pu constater que la fixation de l'acide hypoiodeux sur le diméthylstyrolène conduit à une seule iodhydrine répondant à la formule ci-dessus $C^6H^5-CHI-C(OH)(CH^3)^2$ et que celle-ci, traitée par le nitrate d'argent, fournit la méthylphénylacétone conformément aux prévisions exposées ci-dessus :

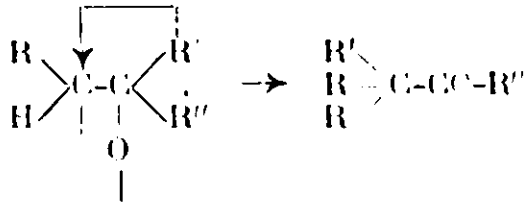


(1) L'un de ces éthers avait été déjà préparé et étudié par l'un de nous en commun avec Dorlencourt. (*Loc. cit.*).

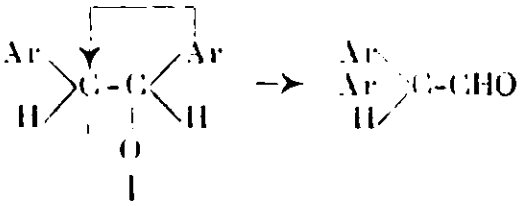
(2) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.* (8), t. **10**, p. 366. La formation de phényldiméthylacétaldéhyde observée au cours de ce travail dans l'action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine dérivée du diméthylstyrolène pourrait s'expliquer par l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène correspondant.

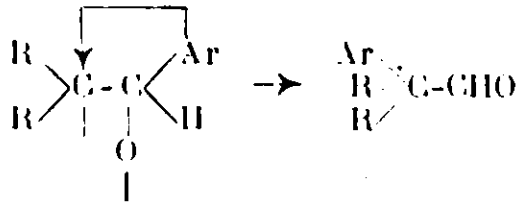
Il y a donc eu migration d'un méthyle et la transposition ainsi réalisée se rattache directement à la transposition pinacolique dont elle présente la même structure intermédiaire et le même caractère de nécessité évidente.

Ainsi, dans la transposition des glycols trisubstitués ou de leurs dérivés, la nature de la migration dépend, en dernière analyse, de la nature des radicaux substitués sur le carbone resté porteur d'oxygène :



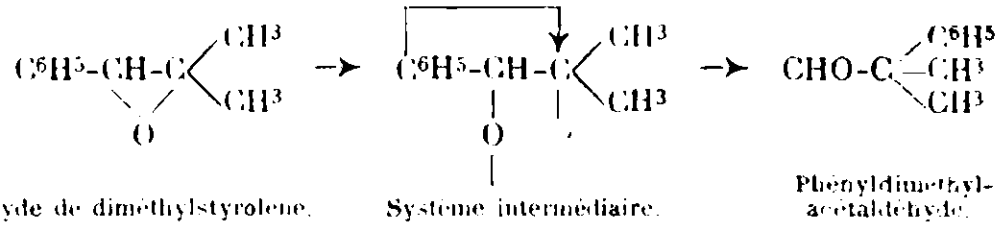
Si ces substituants R' et R'' sont des radicaux carbonés, la transposition est nécessaire au même titre que dans la transposition pinacolique. Si, au contraire, l'un des radicaux R' et R'' est un atome d'hydrogène, la forme de la réaction dépendra de la nature de l'autre substituant; lorsque celui-ci est un radical aliphatique, c'est l'hydrogène qui émigre et il n'y a pas de transposition; mais lorsque ce substituant est un radical aromatique, et que, par un artifice approprié, on a fait éliminer l'oxhydryle non voisin de ce radical, il se produit une migration phénylique.





La *transposition phénylique* ne constitue donc qu'un cas particulier de la transposition pinacolique. Comme cette dernière, elle répond à une nécessité structurale absolue. Toutefois, tandis que dans la transposition pinacolique cette nécessité est toujours évidente, elle ne devient nettement apparente dans la transposition phénylique que lorsqu'on tient compte de la propriété du radical aromatique (phénylique) d'émigrer de préférence à l'atome d'hydrogène.

Pour compléter cette étude, il restait à examiner comment se comporte, au même point de vue, l'oxyde de diméthylstyrolène (1). Nous avons constaté qu'en présence de traces de chlorure de zinc ou d'acide sulfurique (2) cet oxyde s'isomérise à chaud avec formation de phényldiméthylacétaldéhyde, c.-à-d. en donnant lieu à une transposition moléculaire résultant d'une migration phénylique :



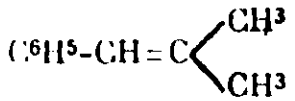
Cette transposition confirme le mécanisme que nous avons proposé plus haut pour la transposition semihydrobenzoïnique et elle nous montre que, dans le système intermédiaire ci-dessus, le phényle émigre de préférence à l'hydrogène.

Une autre conséquence importante de cette réaction c'est qu'on ne saurait, en aucune façon, invoquer ici l'hypothèse d'une transposition résultant d'un échange préalable à l'isomérisation, hypothèse qu'on a maintes fois mise en avant pour expliquer les transpositions analogues observées dans le série des pinacones et des hydrobenzoïnes.

Nous trouvons donc dans ces faits une confirmation du mécanisme que l'un de nous a proposé depuis longtemps pour ces transpositions et que le schéma intermédiaire ci-dessus rend immédiatement tangible.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Diméthylstyrolène. Syn. *Phényl-1-méthyl-2-propylène.*



Ce carbure a été préparé par déshydration de l'alcool tertiaire correspondant, le phényl-1-méthyl-2-propanol $C^6H^5CH^2COH(CH^3)^2$.

(1) Cet oxyde a été préparé, comme on le verra plus loin, par action de la potasse sèche sur l'iodhydrine du phényldiméthylglycol. Chose curieuse, il y a, en outre, dans cette réaction, formation de méthylphénylacétone résultant d'une migration particulière d'un radical méthyle.

(2) Il n'a pas été possible d'isomériser cet oxyde par la simple distillation à la pression ordinaire sans l'intervention d'agents isomérisants.

obtenu lui-même par action de l'iodure de magnésium-méthyle sur la phénylacétone ou sur l'éther phénylacétique.

On dissout 100 gr. de cet alcool tertiaire bouillant à 104-105° sous 17 mm. dans 100 gr. d'anhydride acétique; on ajoute 10 à 15 gouttes d'acide sulfurique concentré et on chauffe 3 heures au bain-marie. Le liquide devenu rouge est versé après refroidissement dans un excès d'eau et on laisse en contact pour décomposer l'anhydride. On neutralise et on épuise à l'éther; les éthers sont évaporés et le résidu rectifié d'abord dans le vide (75-85° pour 15 mm.) puis à la pression ordinaire; on obtient ainsi 80 gr. de diméthylstyrolène (90 0/0 du rendement théorique) bouillant à 180-182°. Ce carbure fournit un nitrosite cristallisé fusible à 156°. Il fixe l'acide hypoiodeux ou ses éthers pour donner les iodhydrines du glycol correspondant ou de ses éthers dont on trouvera l'étude ci-après.

Iodhydrine du phényldiméthylglycol.

$$C^6H^5\text{-}CH\text{=}C(OH)\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$$

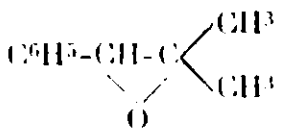
Cette iodhydrine se prépare par fixation de IOH sur le diméthylstyrolène. On dissout 66 gr. de carbure dans 200 cc. d'éther saturé d'eau, on ajoute 55 gr. d'oxyde jaune de mercure finement pulvérisé, puis, peu à peu, 127 gr. d'iode pulv. La réaction se fait rapidement au début, l'iode se décolore et la liqueur s'échauffe notablement. Vers la fin, elle se ralentit et il reste toujours une certaine quantité d'iode non combiné. Quand la réaction est terminée, on décante la liqueur éthérée, ou lave le précipité de biiodure 3 fois à l'éther et on agite les solutions éthérées réunies avec 25 cc. de solution de KI à parties égales pour enlever l'exès de HgI^2, on ajoute quelques cc. de bisulfite jusqu'à décoloration et on agite énergiquement. Quand la solution éthérée est décolorée, on décante, ou la lave une deuxième fois avec KI, puis à l'eau pure.

Après dessiccation sur le sulfate de soude sec, la solution éthérée peut être évaporée à froid et dans le vide; on obtient ainsi l'iodhydrine sous la forme d'une huile épaisse et jaunâtre qui s'altère rapidement à l'air en prenant une teinte brune et en formant des produits goudronneux.

Pour les réactions ultérieures, il est inutile d'effectuer cette évaporation et il est préférable de soumettre directement et rapidement la solution éthérée à l'action des divers réactifs. C'est

ainsi qu'en traitant cette solution éthérée par la potasse sèche on obtient l'oxyde d'éthylène correspondant, tandis qu'en l'agitant avec une solution concentrée de nitrate d'argent, on transforme cette iodhydrine en méthylphénylacétone par migration d'un groupe méthyle.

Oxyde de diméthylstyrolène.



Action de la potasse sèche sur l'iodhydrine du phényldiméthylglycol. — La solution éthérée obtenue comme il est dit précédemment en fixant IOH sur 66 gr. de diméthylstyrolène est additionnée peu à peu, en agitant énergiquement et en refroidissant s'il y a lieu, de potasse sèche pulvérisée en excès (140 gr. environ, c.-à-d. 5 mol. pour 1 mol. d'iodhydrine). La réaction est très vive.

Quand toute la potasse a été introduite, on laisse en contact un jour ou deux en agitant aussi souvent que possible. Au bout de ce temps, la solution a pris une teinte jaune foncé et la liqueur éthérée ne contient plus d'iode. On filtre et on lave le résidu trois ou quatre fois à l'éther. Les solutions éthérées réunies sont lavées à l'eau, séchées et évaporées au bain-marie, puis le résidu huileux est soumis à une distillation dans le vide. Le produit passe entre 70 et 100° sous 16 mm. et il est constitué par un mélange de carbure non attaqué ou régénéré, de cétone $\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>CH-CO-CH^3$ et d'oxyde de diméthylstyrolène.

Le rendement en produit distillé dans le vide est de 48 gr. Pour séparer les trois produits formés, nous avons opéré comme suit : le produit brut est d'abord soumis à un fractionnement méthodique à la pression ordinaire. Après plusieurs fractionnements, on isole 3 portions principales :

I. 180-190° (point d'arrêt vers 184-185°).

II. 195-205° (point d'arrêt vers 196°).

III. 210-215° (point d'arrêt vers 211°).

La première fraction est surtout constituée par du carbure régénéré, mélangé d'un peu d'oxyde. La séparation de ces deux corps se fait à l'aide de la semicarbazide qui se combine à la cétone et laisse l'oxyde intact.

Les fractions II et III sont traitées séparément par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de

soude. On laisse en contact pendant deux ou trois jours et on essore la semicarbazone déposée. La liqueur filtrée est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau. L'oxyde passe assez rapidement sous forme d'une huile jaunâtre, d'odeur assez forte. On le reprend par l'éther, on sèche sur SO^4Na^2 anhydre et on chasse l'éther au bain-marie. Le résidu huileux distille entre 195-200° (presque tout à 196-197°).

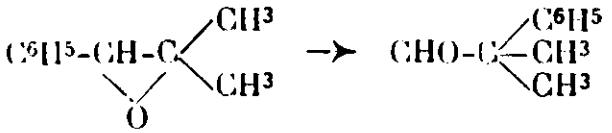
Par une deuxième rectification on isole facilement un produit bouillant à 196-197° sous 761 mm. $d_0 = 0,9476$.

L'oxyde de diméthylstyrolène se présente sous forme d'un liquide assez épais, légèrement jaunâtre, d'odeur assez forte et peu agréable. Il peut être distillé à la pression ordinaire sans aucune altération; il ne réagit ni avec la semicarbazide, ni avec l'hydroxylamine, il ne se combine pas au brome, mais décolore lentement le MnO^4K en solution acétonique.

Analyse. — 0,2114 gr. substance ont donné 0,6352 gr. CO^2 et 0,1568 gr. H^2O. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O$: C 0/0, 81,81; H 0/0, 8,18. — Trouvé : C 0/0, 81,95; H 0/0, 8,33.

Quant à la semicarbazone essorée elle s'est montrée identique avec celle de la cétone $\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>CH-CO-CH^3$, préparée déjà par Darzens (1) et M. Tiffeneau (2). Elle fond à l'état brut à 170-172°. Elle cristallise dans le benzène en fines aiguilles disposées en étoiles P. F. 172-173° et régénère par hydrolyse une cétone huileuse P. Eb. 210-212° $d_0 = 0,9952$, ce qui correspond bien aux constantes déjà connues. Un mélange avec la semicarbazone préparée antérieurement par l'un de nous, fond également à 172-173°.

Isomérisation de l'oxyde de diméthylstyrolène. Formation de phényldiméthylacétaldéhyde par migration phénylique.



Nous avons vu plus haut que l'oxyde est stable à la température d'environ 200° Pour l'isomériser nous avons employé avec succès le $ZnCl^2$ et SO^4H^2 concentré. Le résultat est identique dans les deux cas. On additionne l'oxyde de 5 0/0 environ de son poids

(1) Darzens, *C. R.*, t. **141**, p. 766.
(2) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, (8), t. **10**, p. 363.

de $ZnCl^2$ sec ou encore de quelques petits fragments de ponce sulfurique et on distille le produit à la pression ordinaire. L'huile qui passe a complètement changé d'odeur; son point d'ébullition est monté à 215-218° et la densité est : $d_0 = 0,9941$; elle est complètement combinable à la semicarbazide. La semi-carbazone cristallise dans le benzène en paillettes argentées. P. F. 176-177°. Elle est identique à celle que MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) ont obtenu par déshydratation du 1-phényl-2.2-diméthylglycol :

$$C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}C(OH)(CH^3)^2 \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CHO$$

Les constantes données par ces auteurs concordent très bien avec les nôtres. Un mélange de notre semicarbazone avec celle obtenue antérieurement fond, sans abaissement de point de fusion, à 176-177°; tandis que le même produit, mélangé avec la semicarbazone de la méthylphénylacétone fusible à 172-173° commence déjà à fondre vers 140-145°.

Action du nitrate d'argent
sur l'iodhydrine du phényldiméthylglycol. Méthylphénylacétone.

$$C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH^3$$
$$\quad\;\; |$$
$$\quad\;\; CH^3$$

On transforme 66 gr. de diméthylstyrolène en iodhydrine, en opérant exactement comme il a été indiqué plus haut. La solution éthérée, lavée au KI et au bisulfite, puis à l'eau pure, est additionnée peu à peu d'une solution aqueuse concentrée de 170 gr. de NO^3Ag (2 molécules pour 1 molécule d'iodhydrine). La réaction est très vive, il se forme immédiatement un abondant dépôt d'iodonitrate d'argent. Après avoir laissé en contact pendant deux ou trois heures, on décante, on lave le précipité à l'éther et on agite les solutions éthérées avec 50 cc. d'une solution de NO^3Ag pour s'assurer que la transformation est complète. La solution éthérée est de nouveau décantée, lavée à l'eau distillée et évaporée d'abord au bain-marie, puis dans le vide à la température ordinaire. Le résidu huileux est additionné d'une solution concentrée de 25 gr. de CO^3Na^2 et entraîné à la vapeur d'eau. On obtient ainsi des produits non volatils qui restent dans le ballon d'entraînement

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *Ann. Chim. Phys.*, (8), t. 16, p. 218.

et des produits volatils qui surnagent l'eau entraînée. Ces produits sont étudiés séparément comme il est indiqué ci-après :

a) — *Etude des produits volatils. Oxyde de diméthylstyrolène et méthylphénylacétone.* — L'huile entraînée est reprise par l'éther; on sèche sur SO^4Na^2; l'éther est chassé au B.-M. et le résidu huileux est soumis à un fractionnement méthodique à la pression ordinaire. Après plusieurs fractionnements, on obtient trois portions : 1° 180-185° (constitué surtout par du carbure régénéré); 2° 195-200°; 3° 210-215.

La première fraction ne réagit pas avec la semicarbazide, tandis que les deux dernières donnent, avec ce réactif, des précipités abondants. Pour effectuer la séparation des produits formés, on traite ces deux fractions par une solution hydroalcoolique de semicarbazide, on laisse en contact deux ou trois jours et on essore la semicarbazone déposée. Celle-ci, recristallisée dans le benzène en fines aiguilles incolores, fond à 172-173°. Elle est identique à la semicarbazone de l'acétone $\frac{C^6H^5}{CH^3}>CH-CO-CH^3$ déjà décrite ci-dessus; un mélange des deux produits fond au même point. Les eaux mères alcooliques de la semicarbazone sont entraînées à la vapeur d'eau; l'huile qui passe est reprise par l'éther et distillée. Elle passe à 195-200°, avec point fixe vers 196-197°; sa densité à 0° est de 0,9472 et elle s'isomérise par chauffage en aldéhyde diméthylphénylacétique. Il n'y a donc aucun doute que ce corps soit identique à l'oxyde précédemment décrit.

b) — *Produits non volatils : phényldiméthylglycol.* — Le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau est saturé de CO^3K^2 et épuisé à plusieurs reprises à l'éther. Après distillation du dissolvant au bain-marie, on obtient une huile qui cristallise rapidement. On sèche les cristaux sur une plaque poreuse et on fait recristalliser dans l'alcool dilué. On obtient ainsi des aiguilles incolores fusibles à 63° qui sont identiques avec le phényldiméthylglycol décrit par MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1).

Ether monométhylique du phényldiméthylglycol. Phényl-1-méthyl-2-méthoxy-2-propanol-1.

$$C^6H^5-CHOH-C(OCH^3)(CH^3)^2$$

Préparation de la méthyliodhydrine du phényldiméthylglycol. — On soumet le diméthylstyrolène (33 gr.) dissous dans l'alcool

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Phys. et Chim.*, (8), t. 16, p. 217.

méthylique absolu, à l'action de l'iode (65 gr.) et de HgO jaune (30 gr.). On précipite par un grand excès d'eau; l'huile dense est lavée avec une solution concentrée de KI additionnée d'un peu de bisulfite. La méthyliodhydrine C^6H^5-CHOH-C(OCH^3) $(CH^3)^2$ constitue un liquide épais incolore d'odeur forte, se colorant peu à peu à la lumière avec libération d'iode.

Action de la potasse alcoolique sur la méthyliodhydrine. — La méthyliodhydrine brute (40 gr.) est dissoute dans 50 cc. d'alcool; on y ajoute 150 cc. environ de potasse alcoolique au cinquième; il se forme immédiatement un abondant précipité de KL On chauffe une heure au bain-marie, on ajoute 200 cc. d'eau et on distille la majeure partie de l'alcool. Le résidu (15 gr.) est séché et distillé à la pression ordinaire. La majéure partie passe à 224-226° $d_0 = 1,0842$. Ces constantes sont voisines de celles décrites (1) par l'un de nous pour l'autre éther méthylique du phényldiméthylglycol C^6H^5-CHOCH^3-C(OH) $(CH^3)^2$ qui bout vers 226° ($d_0 = 10323$).

Action de l'acide sulfurique dilué sur l'éther méthylique du phényldiméthylglycol. — On chauffe 15 gr. de l'éther méthylique ci-dessus avec 125 cc. d'acide sulfurique dilué au tiers pendant trois ou quatre heures à légère ébullition. L'huile devient foncée et change d'odeur. On la rectifie dans le vide puis à la pression ordinaire. Elle bout à 215-218° ($d_0 = 0,9948$) et fournit une semicarbazone fusible à 177°. C'est la phényldiméthylacétaldéhyde déjà décrite (2) par l'un de nous (Eb. 105-110° sous 14 mm.; 215-218° sous 760 mm.; $d_0 = 0,9912$). Un mélange des deux semicarbazones fond au même point.

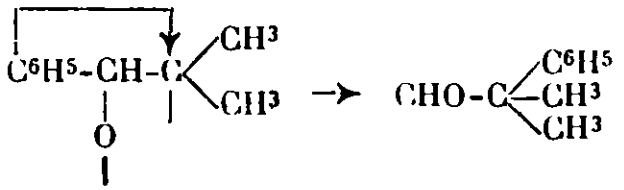
N° 82. — Transpositions semipinacoliques et semihydrobenzoïniques dans la série du phényldiméthylglycol. Action des acides concentrés, par Mlle Jeanne LÉVY.

(22.7.1921).

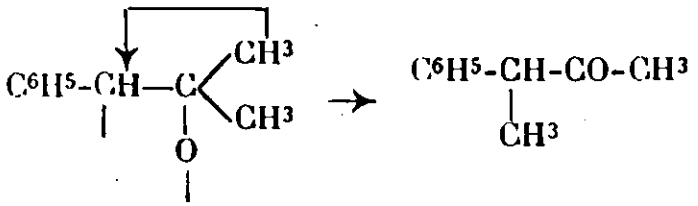
Dans le précédent mémoire, MM. Tiffeneau et Orékhoff ont montré que, dans la série du phényldiméthylglycol et de ses dérivés (iodhydrines, oxydes d'éthylène), on peut à volonté produire les deux systèmes intermédiaires prévus par la théorie et

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *Ann. Chim. Phys.*, (8), t. 16, p. 249.
(2) Tiffeneau et Dorlencourt, *Loc. cit.*, p. 248.

réaliser ainsi deux transpositions essentiellement différentes :

(I) 

Transposition semihydrobenzoïnique.

(II) 

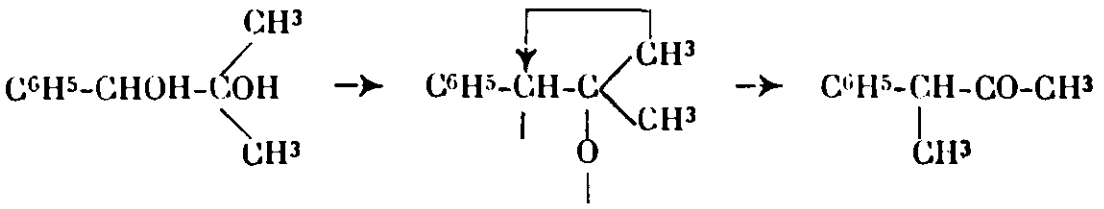
Transposition semipinacolique.

Toutefois, il n'a pas été possible jusqu'ici d'obtenir ces deux transpositions directement à partir du phényldiméthylglycol lui-même. Seule la transposition semihydrobenzoïnique peut être réalisée, au moyen de ce glycol, lorsqu'on le soumet à l'action des acides dilués. Pour réaliser la transposition semipinacolique il faut recourir à une voie détournée, à savoir l'action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine de ce glycol.

Une observation faite par MM. Tiffeneau et Orékhoff, concernant l'action des acides concentrés sur les glycols de la série hydrobenzoïnique, m'a conduite à examiner l'action des mêmes acides concentrés sur le phényldiméthylglycol et ses dérivés.

Ces auteurs ont montré que les alcoylhydrobenzoïnes, traitées par l'acide sulfurique concentré, perdent une molécule d'eau en donnant lieu à une transposition dans laquelle l'oxygène résistant est précisément celui qui correspond à la formule II.

J'ai pensé que le phényldiméthylglycol se comporterait de même. J'ai, en effet, constaté que la déshydratation de ce glycol par SO^4H^2 concentré conduit, non pas à la phényldiméthylacétyldéhyde comme le font les acides dilués (formule I), mais seulement à la phényl-2-butanone.



Phényldiméthyl glycol. Phényl-2 butanone.

J'ai obtenu les mêmes résultats en faisant agir le même acide concentré sur les deux éthers monométhyliques de ce glycol.

Ainsi, comme dans les cas envisagés par MM. Tiffeneau et

Orékhoff, la déshydratation parait avoir porté sur l'oxhydryle secondaire, alors que, normalement, c'est toujours l'oxhydryle tertiaire qui, possédant le moins d'affinité, s'élimine de préférence. Cette anomalie ne saurait être qu'apparente; aussi me suis-je efforcée d'en rechercher les causes. Dans un tout prochain mémoire, j'exposerai comment on peut interpréter ces faits, aussi bien dans la série du phényldiméthylglycol que dans celle de l'hydrobenzoïne.

Au cours du présent travail, j'ai tenu également à examiner comparativement l'action des divers acides dilués ou concentrés sur le phényldiméthylglycol.

L'acide sulfurique dilué m'a donné, à côté de la phényldiméthylacétaldéhyde déjà signalée, l'oxyde diéthylénique correspondant; avec l'acide oxalique à 50 0/0, je n'ai obtenu presque exclusivement que l'aldéhyde.

Comme acide concentré, autre que SO^4H^2, j'ai étudié l'anhydride phosphorique qui m'a conduit à un résultat curieux; on obtient, dans ce cas, tout à la fois les deux produits de transposition formulés plus haut (I et II) : la phényldiméthylacétaldéhyde et la phénylbutanone.

Enfin, j'ai étudié également l'action de l'acide sulfurique concentré ou dilué sur l'oxyde de diméthylstyrolène et sur l'oxyde diéthylénique correspondant; j'ai constaté que ces oxydes se comportent comme le glycol originel, à savoir en donnant, avec l'acide dilué, la phényldiméthylacétaldéhyde et, avec l'acide concentré, la phénylbutanone.

Cette dernière réaction est particulièrement intéressante parce qu'elle montre que la rupture du pont d'oxygène des oxydes d'éthylène et diéthyléniques, rupture qui se produit le plus souvent avec le carbone le plus substitué (c.-à-d. offrant pour cet oxygène le moins d'affinité), peut, dans certains cas, avoir lieu avec le carbone le moins substitué. Je ne manquerai de tirer parti de cette constatation dans un prochain mémoire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

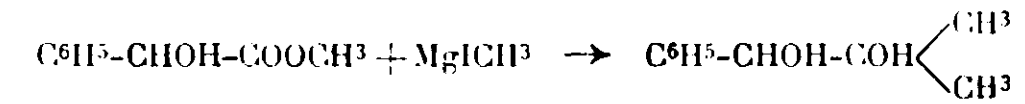
I. — Diméthylphénylglycol,

Méthyl-2-phényl-1-propanediol-1.2 :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Ce glycol est obtenu par action de l'iodure de méthylmagnésium

sur le phénylglycolate de méthyle (1) :



$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COOCH^3 + MgICH^3 \rightarrow C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Il fond à 63° et distille sans décomposition à 260° à la pression ordinaire.

J'ai étudié successivement l'action de l'acide sulfurique au 1/5, de l'acide oxalique à 50 0/0, de l'acide sulfurique à 66° B. et de l'anhydride phosphorique sur le diméthylphénylglycol.

Action de l'acide sulfurique au 1/5. Formation simultanée d'aldéhyde (migration phénylique) et d'oxyde diéthylénique.

25 gr. de glycol sont chauffés à l'ébullition avec 350 cc. d'acide sulfurique au 1/5. Après 3 heures de chauffage, l'huile formée est épuisée à l'éther. Elle est séchée sur du sulfate de soude anhydre et distillée sous pression réduite.

La fraction distillant à 105-110° sous 14 mm. est identifiée avec la diméthylphénylacétaldéhyde.

La fraction distillant à 200-210° sous 14 mm. (60 0/0 du produit brut) est constituée par l'oxyde diéthylénique.

Analyse. — Subst., 0gr,146; CO^2, 0gr,433; H^2O, 0gr,106. — Trouvé : C 0/0, 81.16; H 0/0, 8.06. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O$: C 0/0, 81.01; H 0/0, 8.10.

Cryoscopie. — Subst., 0gr,594; benzène, 9gr,3175; abaissement de température, 1°,08. — Trouvé : P. M. 299. — Calculé pour $(C^{10}H^{12}O)^2$: 296.

Action de l'acide oxalique à 50 0/0. (Formation d'oxyde diéthylénique).

On fait bouillir pendant 5 heures, 10 gr. de diméthylphénylglycol avec 100 cm. d'acide oxalique à 50 0/0. Le glycol se transforme peu à peu en une huile épaisse. Cette huile est épuisée à l'éther, séchée sur du sulfate de soude anhydre, distillée sous pression réduite après évaporation du solvant. La majorité du produit (8 gr.) distille à 212°-215° sous 25 mm. et est constituée par l'oxyde diéthylénique.

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *Loc. cit.*, p. 247.

Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.
(*Migration méthylique*).

On introduit peu à peu 20 gr. de glycol finement pulvérisé, dans 200 cc. d'acide sulfurique concentré, refroidi dans la glace. Le glycol se dissout dans l'acide avec une coloration orangée. On laisse reposer pendant 1 h. 1/2, puis on verse la solution dans deux litres d'eau. On épuise à l'éther, on sèche la solution éthérée sur du sulfate de soude anhydre. Après évaporation du solvant on rectifie le résidu sous pression réduite. On obtient 10 gr. de phénylbutanone déjà décrite (1) distillant à 106°-107° sous 17 mm. (Semicarbazone : 172°).

Action de l'anhydride phosphorique. (*Migrations phénylique et méthylique*).

On ajoute par petites portions 20 gr. de glycol à 18 gr. d'anhydryle phosphorique et à 40 gr. de benzène que l'on agite constamment. Après 1/2 heure de contact, on épuise au benzène. Le benzène séché est évaporé. Par distillation sous pression réduite, on isole une fraction (14 gr.) qui distille à 100°-110° sous 20 mm. Cette huile est dissoute dans l'alcool et mélangée à une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales. Après quelques heures, des aiguilles incolores se séparent. Séchées, elles fondent à 110°. Recristallisé dans l'alcool, le produit isolé fond à 172° et a été identifié avec la semicarbazone de la phénylbutanone (F. 172°).

Au filtrat de la semicarbazone, on ajoute peu à peu de l'eau. Il se sépare alors de nouvelles aiguilles, qui, séchées, fondent à 110° et donnent après deux nouvelles cristallisations dans l'alcool un produit pur fusible à 176° qui a été identifié avec la semicarbazone de la diméthylphénylacétaldéhyde (F. 177°).

La séparation de ces deux semicarbazones a pu se faire facilement grâce à leur grande différence de solubilité dans l'acool.

La semicarbazone de la phénylbutanone est beaucoup moins soluble dans l'alcool que celle de son isomère aldéhydique. 0gr,2 de semicarbazone d'aldéhyde se dissolvent dans 7 cc. d'alcool à 96° à la température ordinaire.

0gr,2 de semicarbazone de la cétone se dissolvent dans 22 cc. d'alcool à 96° à la température ordinaire.

(1) Tiffeneau, *Ann. chim. phys.*, (8), t. 10.

II. — Ethers monométhyliques du diméthylphénylglycol.

Dans l'espoir d'éclaircir le mécanisme de ces transpositions, j'ai préparé les deux éthers monométhyliques du diméthylphénylglycol, et je les ai déshydratés par l'acide sulfurique concentré à 66° B. Il est probable que la transposition migratrice a été précédée d'une saponification de la fonction éther, car, pour les deux éthers monométhylés, j'ai obtenu la phénylbutanone c'est-à-dire le même produit de transposition que celui fourni par le glycol lui-même.

A. — Méthoxy-1-phényl-1-méthyl-2-propanol-2.

$$C^6H^5\text{-}CH(OCH^3)\text{-}COH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Ce produit a été préparé à partir du méthoxyphénylacétate d'éthyle obtenu par action du méthylate de sodium sur l'éther phénylchloracétique (1).

Le méthoxyéther est versé dans une solution éthérée d'ioduro de méthylmagnésium, et isolé à la façon habituelle.

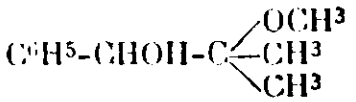
Le glycol méthylé bout à 125° sous 22 mm. Soumis à l'action de l'acide sulfurique au tiers, il a fourni à MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) la diméthylphénylacétaldéhyde $\begin{matrix}C^6H^5\\(CH^3)^2\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CHO$ par migration phénylique, mais l'action de l'acide sulfurique concentré n'avait jamais été étudiée.

Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.
(Migration méthylique).

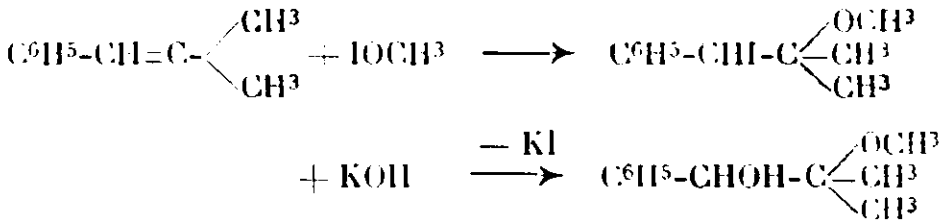
5 gr. de cet éther sont introduits dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré maintenu à 0° dans lequel ils se dissolvent avec une coloration orangée. Après 1 h. 1/2 de contact, la solution est versée dans l'eau et épuisée à l'éther. Le résidu est identifié par sa semicarbazone (F. 172°) avec la phénylbutanone. Le rendement de cette réaction en cétone est très faible.

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *Loc. cit.*, p. 249.

B. — Méthoxy-2-phényl-1-méthyl-2-propanol-1.



Ce produit a été préparé en soumettant la méthyliodhydrine dérivée du diméthylstyrolène, à l'action de la potasse alcoolique (1) :



Traité par l'acide sulfurique au tiers cet éther a fourni à MM. Tiffeneau et Orékoff (1) la diméthylphénylacétaldéhyde avec migration phénylique.

Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.
(Migration méthylique).

5 gr. de cet éther sont introduits dans l'acide sulfurique concentré maintenu à 0°. La solution s'échauffe fortement. L'éther méthylique du glycol se dissout dans l'acide avec une coloration orangée. Après 1 h. 1/2 de contact, la solution est versée dans 2 litres d'eau, épuisée à l'éther. Le résidu, après évaporation du solvant, est identifié par sa semicarbazone avec la phénylbutanone.

Action de l'anhydride phosphorique. (L'éther n'est pas attaqué).

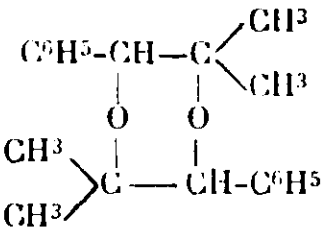
L'anhydride phosphorique employé dans les conditions exposées précédemment pour le diméthylphénylglycol, est sans action sur le méthoxyméthylphénylpropanol.

De toutes ces expériences, on ne peut tirer aucune conclusion ferme sur le mécanisme réactionnel, car si P^2O^5 ne réagit pas, c'est qu'il n'est pas capable de saponifier la fonction éther oxyde. Au contraire l'acide sulfurique à 66° B peut effectuer cette saponification et, vis-à-vis de cet acide, l'éther se comporte comme le glycol. On aurait pu, cependant, s'attendre à voir dans l'éther ci-

(1) Tiffeneau et Orékhoff, *C. R. Acad. Sc.*, 14 février 1921, t. **172**, p. 387. *B. Soc. Chim.*, voir précédent mémoire.

dessus la déshydratation de CHOH par P^2O^5, comme elle a lieu dans les expériences de Blaise et Courtot (1) avec l'éther phényloxypivalique.

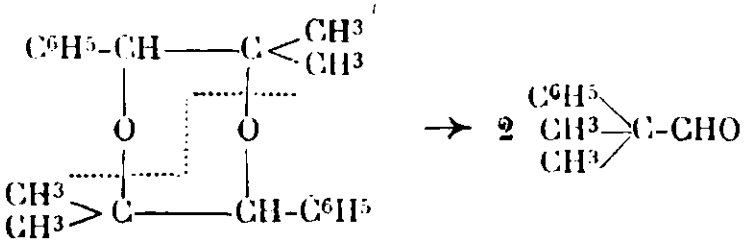
III. — Oxyde diéthylénique correspondant au diméthylphénylglycol.



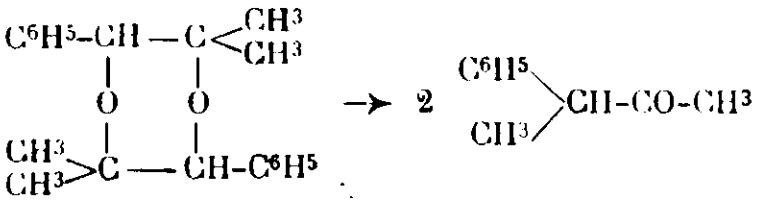
J'ai obtenu cet oxyde dans l'action des acides moyennement dilués sur le diméthylphénylglycol (voir p. 823) ; il distille à 212° sous 25 mm. C'est un liquide épais incolore dont la densité à 0° est 1,070.

J'ai étudié l'isomérisation de cet oxyde soit par distillation à la pression ordinaire en présence d'acide sulfurique, soit par action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.

En distillant cet oxyde avec une trace d'acide sulfurique, j'ai obtenu la diméthylphénylacétaldéhyde, par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbone le plus substitué et migration phénylique. Il y a donc eu transposition semi-hydrobenzoïnique :



Avec l'acide sulfurique concentré, j'ai isolé la phénylbutanone, par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbone le moins substitué et migration du groupement méthyle, suivant la formule ci-dessous :



Il y a eu, dans ce cas, transposition semi-pinacolique.

(1) Blaise et Courtot, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 35, p. 589.

Quant à l'acide sulfurique au 1/5, il n'attaque pas cet oxyde diéthylénique.

Distillation en présence de trace d'acide sulfurique
(Isomérisation avec migration phénylique).

On distille à la pression ordinaire, avec de la ponce sulfurique, 10 gr. de cet oxyde. Le distillat, dissous dans l'alcool à 96°, est traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales. Un précipité abondant se forme. Après une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 96°, on l'identifie avec la semicarbazone du mélhylphénylpropanal (F. 177°).

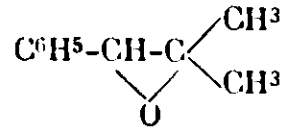
Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B
(Isomérisation avec migration du groupement méthyle).

15 gr. de cet oxyde diéthylénique sont dissous dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré avec une coloration orangée. La solution versée dans l'eau est épuisée à l'éther. Le résidu (14 gr.) après évaporation du solvant, est distillé sous pression réduite (106-108° sous 25 mm.) et a été identifié par ses constantes physiques et sa semicarbazone (F. 172°) avec la phénylbutanone.

Action de l'acide sulfurique au 1/5
(L'oxyde n'est pas attaqué).

On fait bouillir pendant 4 h., 10 gr. de cet oxyde avec 100 cc. d'acide sulfurique au 1/5. L'huile résiduelle, isolée par épuisement à l'éther et évaporation du solvant, distille à 210-212° sous 25 mm. et possède les constantes physiques de l'oxyde diéthylénique employé. Le produit primitif est donc resté inattaqué.

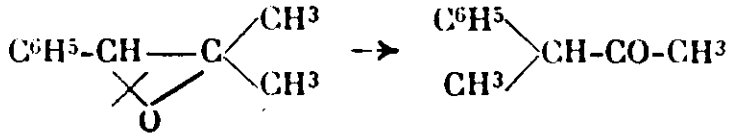
IV. — Oxyde de diméthylstyrolène.



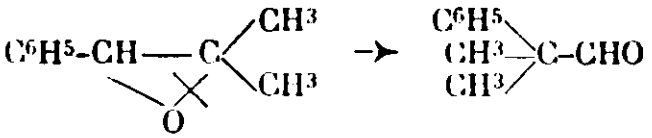
Cet oxyde a été préparé par action de la potasse sèche sur l'iodhydrine dérivée du diméthylstyrolène, suivant les indications de MM. Tiffeneau et Orékhoff (1).

(1) Tiffeneau et Orékhoff, *C. R. Acad. Sc.*, 14 février 1921, t. 172, p. 388.

J'ai isomérisé cet oxyde par l'acide sulfurique concentré. J'ai obtenu la phénylbutanone par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbone le moins substitué et migration du groupement méthyle :



On sait qu'en chauffant ce même produit avec des traces d'acide sulfurique ou en présence de chlorure de zinc, MM. Tiffeneau et Orékhoff (*loc. cit.*) ont isolé le méthylphénylpropanal, par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbone le plus substitué et migration phénylique :



Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B
(*Isomérisation avec migration du groupement méthyle*).

5 gr. d'oxyde se dissolvent dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré avec un fort dégagement de chaleur. Une partie de l'oxyde se polymérise. La solution est versée dans l'eau, filtrée, épuisée à l'éther. L huile résiduelle (2 gr.) est identifiée par sa semicarbazone (F. 172°) avec la phénylbutanone.

(Hôpital Boucicaut. Laboratoire de M. Tiffeneau.)

N° 83. — Sur les propriétés développatrices des leucobases des colorants dérivés de la rosaniline; par MM. A. et L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ.

(8.7.1921).

Dans une récente communication (1), M. Abribat a signalé que les leucobases de deux colorants dérivés de la rosaniline, le vert malachite et la fuchsine, jouissent de propriétés développatrices, bien qu'elles ne renferment pas comme tous les révélateurs organiques connus jusqu'ici, deux groupements OH, deux groupements NH^2 ou bien un groupement NH^2 et OH substitués en para ou en ortho dans un même noyau aromatique.

M. Abribat suppose que les propriétés révélatrices de ces corps sont dues à ce qu'ils prennent par oxydation une constitution

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **29**, p. 265.

quinonique pour redonner les colorants d'où ils dérivent et qu'à ce point de vue, ils présentent une grande analogie avec les autres révélateurs qui, par oxydation, donnent également naissance à des produits de constitution quinonique ou quinhydronique.

En admettant que l'action développatrice qu'a observée M. Abribat soit une propriété inhérente à la constitution du vert malachite et de la fuschine et qu'elle ne soit pas due à de petites quantités d'impuretés renfermées dans ces colorants, il ne nous parait pas possible de l'attribuer à l'oxydation de la leucobase et à sa transformation en quinone, car le procédé employé par M. Abribat pour obtenir les leucodérivés (action de l'acide sulfureux sur les solutions aqueuses de matières colorantes) ne fournit pas les leucobases mais les sulfites des bases carbinoliques qui sont incolores à l'état de sels polyacides.

Bien qu'en prolongeant l'action de l'acide sulfureux, il puisse se former à la longue une petite quantité de leucobase, la solution renferme en majeure partie les sulfites des bases qui saturés par le carbonate de soude comme l'a indiqué M. Abribat, se transforment vraisemblablemen en bases carbinoliques incolores répondant aux formules suivantes :

(I) $HOC\left\langle \begin{array}{l} C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} NH^2\ (4) \\ CH^3\ (5) \end{array} \right. \\ C^6H^4-NH^2\ (4) \\ C^6H^4-NH^2\ (4) \end{array} \right.$

Base de la fuschine.

(I) $HOC\left\langle \begin{array}{l} C^6H^4-N(CH^3)^2\ (4) \\ C^6H^4-N(CH^3)^2\ (4) \\ C^6H^5 \end{array} \right.$

Base du vert malachite.

dans lesquelles les groupes NH^2 ou $N(CH^3)^2$ sont substitués en para relativement au carbone méthanique qui porte l'oxhydrile carbinolique.

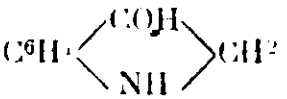
Nous avons répété les essais de M. Abribat en utilisant les leucobases pures du vert malachite et de la rosaniline. Nous avons mis en suspension 1 gr. de chacune de ces substances dans 100 cc. d'eau additionnée de 3 gr. de sulfite de soude anhydre et 5 gr. de carbonate soude anhydre. En traitant par ces solutions une plaque exposée, nous n'avons pas obtenu d'image, même après une heure de développement.

En répétant ces essais, en employant des solutions à 1 0/0 d'un vert malachite et d'une fuchsine du commerce (purifiés par cristallisation) après les avoir traitées suivant les indications de M. Abribat, d'abord par un courant d'acide sulfureux, puis par le carbonate de soude jusqu'à réaction nettement alcaline, nous avons obtenu avec le vert malachite une image très faible après une heure de développement et pas trace d'image avec la fuschine.

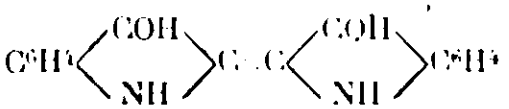
La lenteur du développement obtenu avec le vert malachite faisait présumer que l'action développatrice était due à une impureté (1) et, en effet, en utilisant un échantillon de vert malachite (oxalate) obtenu avec une leucobase pure et en purifiant soigneusement le colorant par cristallisation, nous n'avons pas observé trace d'image après une heure de développement.

M. Abribat signale également que le leucoindigo lui a donné des résultats analogues à ceux qu'il a obtenus avec le vert malachite et la fuschine. Or, comme il n'indique pas les conditions dans lesquelles il a isolé cette leucobase à l'état pur et qu'il est indispensable pour en assurer la stabilité à l'air de la conserver en solution alcaline en présence d'hydrosulfite de soude ou de sulfate terreux, il est possible que le produit expérimenté renfermait une petite quantité d'un de ces réducteurs minéraux qui sont tous les deux des développateurs.

Nous rappellerons, en outre, les résultats qui ont été obtenus par Homolka en faisant agir sur l'image latente l'indoxyle :



corps très voisin de l'idigo blanc :



et qui, ainsi que ce dernier, se transforme par oxydation en indigo bleu.

Homolka a montré que l'indoxyle, ainsi que le thioindoxyle $C^6H^4<^{CO}_{S}>CH^2$ (qui par oxydation à l'air donne du thioindigo) sont susceptibles de développer l'image latente bien qu'ils ne renferment pas la fonction développatrice (2).

(1) Une très petite quantité de substance révélatrice suffit pour faire apparaître très visiblement une image latente. Nous avons montré antérieurement qu'une solution de paramidophénol à 1/10000 développe très nettement. on conçoit donc à quel degré de pureté doivent être amenées les substances que l'on veut expérimenter au point de vue de leurs propriétés développatrices.

(2) Homolka indique les formules de développement suivantes :

Avec Indoxyle.		*Avec Thioindoxyle.*	
Eau	100 gr.	Eau	100 gr.
Indoxyle	2 gr.	Sol. normale de soude caustique	10 cc.
Sulfite de soude (sol. à 6 0/0)	10 cc.	Sulfite de soude (sol. à 6 0/0)	10 cc.
Bromure potassium	0gr,5	Thioindoxyle	15 gr.

L'image est développée après 5 ou 8 minutes.

En effet, même en supposant que l'on puisse admettre la facile transformation de l'indoxyle en alcool méthylaminobenzylique $C^6H^4<^{COH}_{NH-CH^3}$ il n'est pas vraisemblable que ce produit ait des propriétés révélatrices, le composé non méthylé eu étant complètement dépourvu.

Homolka a démontré que l'image développée avec l'indoxyle ou avec le thioindoxyle (qui, après fixage dans une solution d'hyposulfite de soude est de couleur verdâtre avec le 1er et violacée avec le 2e) est en réalité formée de deux images, l'une bleue ou rouge, l'autre d'aspect métallique (1).

Il a pu séparer très facilement ces deux images l'une de l'autre en les traitant par une solution de cyanure de potassium qui dissout seulement l'image d'aspect métallique. Il reste alors une image de couleur bleu pur, dans le cas de l'indoxyle, et rouge avec le thioindoxyle.

On peut faire disparaître ces images par une solution alcaline d'hydrosulfite de soude. Il est également possible de produire cette décoloration avant le traitement par le cyanure de potassium, il reste alors une image faible d'aspect métallique. Homolka a expliqué ces résultats en supposant que, dans l'action de la lumière sur le bromure d'argent, l'image latente qui prend naissance est composée de deux substances : le *sous-bromure* et le *perbromure d'argent*, qui se formeraient d'après l'équation suivante :

$$3\,AgBr = Ag^2Br + AgBr^2$$

C'est le perbromure d'argent qui oxyderait l'indoxyle et le thioindoxyle en leur cédant son brome (2).

Quant au sous-bromure d'argent qu'on peut considérer comme renfermant Ag + AgBr, il donnerait l'image d'aspect métallique soluble dans le cyanure de potassium.

On voit donc que si l'indoxyle et le thioindoxyle ont des propriétés développatrices, ces propriétés ne sont pas comparables à celles des révélateurs renfermant la fonction développatrice.

Les faits rapportés par M. Abribat ne sauraient donc être

(1) *Photographische Korrespondenz*, 1907, p. 55.

(2) Dans le cas des révélateurs ordinaires, ceux-ci absorbent le brome du perbromure d'argent en donnant vraisemblablement un dérivé de substitution bromé qui se fixe sur l'image argentique au fur et à mesure de sa formation, ce qui explique pourquoi les images développées ont des couleurs variables suivant le révélateur qu'on emploie.

retenus et les lois relatives à la fonction développatrice telles qu'elles ont été formulées (1) subsistent avec toute leur généralité.

N° 84. — Notes sur la fécule (suite); par M. A. REYCHLER.

(24.6.1921).

A la fin de ma communication précédente (2) j'ai appelé l'attention sur ce fait que, dans un empois vieilli, la matière pariétale des grains gonflés résiste énergiquement à l'action des ferments maltiques, alors que dans un empois fraîchement préparé, cette même matière est rapidement fluidifiable. J'ai rapporté que le dépôt non saccharifiable, fourni par un empois vieilli, se compose d'enveloppes granulaires plus ou moins réduites à l'état de fragments, de lambeaux et de débris informes, et je me suis basé sur cette circonstance pour admettre que la rétrogradation de l'empois porte, avant tout, sur la matière pariétale.

Voulant étudier les choses d'un peu plus près, j'ai repris mes expériences sur une plus grande échelle.

Quatre litres d'empois, à 2 0/0 de fécule, ont été préparés à la température de 100°, et conservés en glacière pendant une période de seize jours. Après avoir atteint sans accident cet âge respectable, la masse a été soumise à plusieurs reprises à l'action d'un bon extrait de malt (3).

Une première attaque par 60 cc. d'extrait, poursuivie à la température ordinaire pendant une quinzaine d'heures, ne détermina pas la formation d'un dépôt bien net; mais cet effet se trouva réalisé lorsque la masse eut été additionnée d'une dose supplémentaire de 60 cc. d'extrait, et portée pendant quelque temps à une température d'environ 50°. Un instant d'ébullition suffit ensuite pour faire se contracter le résidu insoluble, si bien qu'après quelques heures d'attente il devient possible de décanter une grande quantité de liquide clair, et de réduire à un litre environ le volume occupé par le mélange trouble. Après une dernière intervention de l'extrait de malt, 40 cc. agissant pendant une heure à 50°, la saccharification fut jugée suffisante, l'iode ne communiquant plus à la matière insoluble qu'une teinte rougeâtre.

(1) A. et L. Lumière, *Bulletin de la Société Française de Photographie*, 1891, p. 310.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 311.

(3) Préparé par 75 gr. de malt et 375 gr. d'eau, digestion pendant une couple d'heures à 25 ou 30°, et filtration.

Une filtration, suivie de cinq ou six lavages, me permit alors d'isoler une sorte de gelée, semblable à un précipité d'alumine. Étalée sur une assiette poreuse, et séchée quelque peu à l'air libre, cette gelée se divisa en petites lames, recourbées vers le haut, et manifestement très disposées à prendre une consistance dure et cornée. Craignant que la matière ne devînt par trop réfractaire aux dissolvants, je me suis abstenu de pousser la dessiccation jusqu'à poids constant. Le rendement apparent, en produit encore chargé d'humidité, fut de 10gr,5.

Au cours de la saccharification j'ai soumis bien souvent à l'étude microscopique des prises d'essai du mélange trouble, et, de même qu'antérieurement, j'ai constaté que le résidu non liquéfiable provient indubitablement des parois granulaires. Initialement il représente en quelque sorte le squelette externe des grains de fécule gonflés; mais, à mesure que le traitement se prolonge, ce squelette se défait de plus en plus et donne des fragments qui, d'abord très reconnaissables, finissent par ne plus être que d'assez vagues débris.

Cette confirmation de choses déjà vues avait certes son intérêt, mais ne constituait cependant pas le but principal de ma nouvelle étude. En isolant une certaine quantité de *matière pariétale* j'ai voulu me procurer le moyen de rechercher expérimentalement si cette matière ne serait pas capable de servir à la préparation de cette amylose par excellence, qui a reçu le nom d'*amidon artificiel*.

A cet effet j'ai enfermé mes 10gr,5 de *produit provisoire* avec 70 gr. d'eau dans un petit ballon, dont j'ai étiré le col à la flamme, tout en le recourbant en crosse mais sans le fermer; et j'ai chauffé cet appareil pendant 45 minutes à 145-150° dans un autoclave, où il flottait sur une quantité d'eau assez grande. Le résultat de l'opération fut une solution quelque peu jaunâtre, aisément séparable par filtration d'avec un tout petit résidu brun. Cette solution resta limpide jusque vers la température de 50°, mais se troubla rapidement par le refroidissement ultérieur (jusque vers 40°), et fournit en moins d'une heure un abondant dépôt, nettement séparé d'avec une mince couche de liquide clair. Au microscope le dépôt s'est montré exclusivement formé de globules ronds et transparents, un peu plus grands que des granules d'amidon de riz, et fréquemment groupés en colonies assez nombreuses. Lavé et desséché, il a pris l'aspect d'une substance blanche, friable, très semblable à de l'amidon.

A l'égard de certains réactifs ce produit final s'est comporté à l'instar de l'amidon artificiel de MM. Roux et Maquenne.

L'eau bouillante le dissout quelque peu. Après refroidissement le solide résiduel forme un dépôt de globules au sein d'une liqueur trouble, et par une dose modérée d'iode il bleuit notablement moins fort que le liquide surnageant. Il est bien entendu que par un excès d'iode les teintes s'égalisent.

Lorsqu'on s'abstient de faire intervenir trop vite le réactif colorant, le trouble de la liqueur surnageante finit par se résoudre en flocons, composés de granulations très fines, et fortement colorables.

Avec la potasse très diluée, semi-normale par exemple, mon produit ne fait pas d'empois. Il forme au contraire une solution limpide, d'où la neutralisation (par HCl semi-normal) le reprécipite en flocons, très semblables à ceux de tantôt.

Le rendement en substance finale a été de $3^{gr},75$, c'est-à-dire très fort si l'on tient compte de l'état d'humidité de mon produit provisoire, assez petit au contraire si l'on envisage la quantité de fécule mise en expérience. S'il s'agissait de recommencer le travail, je partirais d'un empois plus concentré.

J'ai donc réussi, je pense, à transformer en *amidon artificiel* un « produit provisoire » qui provenait incontestablement de la matière pariétale de grains de fécule, gonflés à l'eau bouillante et rétrogradés à basse température. Mais, en y réfléchissant bien, il me semble que je n'ai fait que reprendre, en le complétant par une étude microscopique attentive et soutenue, un travail qui se trouve déjà décrit aux pages 472-474 du tome **33**, (3) de ce *Bulletin*. A l'endroit cité M. Roux néglige, il est vrai, de nous dire à quelle température il a préparé son empois, mais il nous donne en revanche le précieux renseignement que voici :

« L'aspect microscopique du produit, avant sa dessiccation, est « caractéristique. La masse gélatineuse est, en effet, constituée « par un amas d'enveloppes pelliculaires transparentes, aplaties, « ayant cependant conservé la forme des grains de fécule, et colo- « rables en rose pâle par l'iode. »

La « masse gélatineuse » de M. Roux correspond évidemment à mon « produit provisoire ». et représente une matière qui, loin d'avoir jamais été véritablement dissoute, se trouve encore revêtue de sa forme organique.

Conclusions. — Le grain de fécule est muni d'une enveloppe protectrice, dont la matière est très peu attaquable par l'eau froide, mais se gonfle et se distend, non sans se déchirer plus ou

moins, sous l'influence de l'eau bouillante. Dans un empois frais cette matière est aisément liquéfiable par les ferments maltiques. Mais dans un empois rétrogradé elle se montre plus réfractaire : elle y résiste à l'action des ferments, et garde même très longtemps sa forme caractéristique; elle finit par y constituer un dépôt non saccharifiable, qu'il est possible d'isoler et de laver. Le « produit provisoire » ainsi obtenu présente l'aspect d'une gelée. Mais il est soluble dans l'eau surchauffée (vers 140 à 150°), et il se régénère par le refroidissement (vers 50 à 40°) en prenant la forme de l'amidon artificiel, c'est-à-dire de l'amylose pure de M. Maquenne.

N° 85. — Détermination rapide du cuivre ou du fer dans les alliages aluminium-cuivre ou aluminium-fer; par **M. Pierre HULOT.**

(18.7.1921.)

On pèse 2 à 5 gr. d'alliage, suivant sa teneur présumée en cuivre ou fer, et on le met en contact avec une solution de soude ou de potasse à 20 0/0. Il n'est pas nécessaire de réduire l'alliage en limaille, qui ne peut apporter que des erreurs dans les déterminations par l'apport de corps étrangers. Le métal à l'état de fil, lame, tournure, s'attaque mieux que la limaille et de façon plus régulière. Avec cette dernière la dissolution est presque instantanée et peut amener des pertes par projection. On chauffe légèrement à la fin de l'opération et on étend d'eau distillée. Le métal, cuivre ou fer, se dépose au fond du vase. On renouvelle ce lavage plusieurs fois par décantation et on n'a plus qu'à peser le métal déposé.

Pour donner plus de précision à la méthode, on peut traiter le cuivre, dans le cas aluminium-cuivre, par l'acide azotique, le transformer en sulfate et le doser par électrolyse. Dans le cas du fer, on dissout dans l'acide chlorhydrique, précipite par l'ammoniaque, et on n'a plus qu'à peser l'oxyde de fer déposé.

Ces procédés permettent des déterminations rapides dans les fonderies d'aluminium et on évite la filtration de l'alumine gélatineuse. Ils sont aussi applicables dans tous les cas de métaux alliés à l'aluminium et non susceptibles de se dissoudre dans la potasse ou la soude.

Comme différence du pourcentage entre la pesée directe du métal cuivre et sa détermination par électrolyse, les diverses analyses effectuées permettent d'envisager une différence en moins de 5 0/00 entre les deux opérations. Dans le cas du fer

cette différence n'est que de 2 0/00. On peut attribuer ces erreurs au carbone combiné.

N° 86. — Application des lois de la cinétique chimique à l'analyse quantitative : Du dosage fractionné des tannins en général et des tannins du vin, en particulier ; par M. J. CLARENS.

(29.6.1921)

La complexité des substances désignées sous le non de tannins est évidente. D'autre part, on n'utilise pour leur dosage qu'une de leurs propriétés : fixation par les matières albuminoïdes, pouvoir réducteur vis-à-vis du permanganate, cette propriété pouvant n'avoir aucune relation avec l'effet produit par le tannin, ou recherché dans le tannin. Prenons le cas des tannins du vin. Si le seul effet de ces tannins était la coagulation des matières albuminoïdes il serait logique d'utiliser pour leur dosage, leur aptitude à être fixés par les matières albuminoïdes. Mais il est infiniment probable que leur rôle est autrement complexe, variable aussi d'un composant à l'autre, de telle sorte qu'un dosage global d'un ensemble de corps dont les propriétés peuvent être très différentes est sensiblement sans utilité.

Le tannin étant oxydable et les phénomènes d'oxydation jouant un rôle considérable dans l'évolution d'un vin, il semble logique d'admettre comme possible l'intervention du tannin dans ces phénomènes. La quantité d'oxygène en dissolution dans le vin étant toujours très faible, les corps à grande vitesse d'oxydation l'absorberont et empêcheront ainsi les autres processus à vitesse plus faible.

L'étude de l'oxydation du tannin en milieu acide ou neutre présenterait de grandes difficultés parce qu'elle est très lente. Elle est beaucoup plus rapide en milieu alcalin et se prête ainsi facile à l'observation et aux mesures. Mais peut-on conclure de l'une à l'autre?

Les solutions de tannin ont des propriétés acides. Cela veut dire qu'il y existe des ions H. Par suite de l'alcalinisation de ces solutions les ions H disparaissent, amenant la dissociation d'autres molécules. Le fait que les solutions alcalines sont plus oxydables que les solutions acides semble démontrer que l'oxydabilité est une propriété des anions et non des molécules non dissociées. En milieu acide la solution n'est oxydable que dans la mesure où elle renferme des anions; elle sera beaucoup moins oxydable que la

solution alcaline qui en renferme beaucoup. Entre les deux, il n'y a, au point de vue de l'oxydabilité, que des différences de quantité, mais non pas de nature ou d'essence. On pourra donc conclure de l'une à l'autre.

Appareil. — On peut utiliser, pour cette étude, tout appareil qui permettra la mesure de l'absorption de l'oxygène par une solution agitée dans une atmosphère de ce gaz. Je me suis servi d'un dispositif que j'ai utilisé en plusieurs circonstances : (Type simplifié d'uréomètre à volume constant par M. A. Job et le Dr Clarens, *Journal de pharm. et de chimie*, 1er août 1909; — Dosage des nitrates par le Dr Clarens, *Ibid.*, 16 juin, 1919). Il se compose essentiellement d'un flacon hermétiquement fermé par un bon bouchon en caoutchouc percé de trois trous livrant passage l'un (A) à la queue d'une pipette qui plonge dans le flacon, le deuxième (B) à un tube de verre court relié par un caoutchouc à la queue de la pipette; on peut ainsi faire écouler le liquide de la pipette dans le flacon sans modifier le volume gazeux de l'appareil fermé; le troisième (C) porte un tube de verre relié par un caoutchouc à un petit manomètre à mercure donnant à chaque instant la pression dans l'appareil. Pour remplir l'appareil d'un gaz quelconque, je fais arriver le gaz par le tube destiné à être raccordé au manomètre, le tube B n'étant pas encore relié à la pipette. Après un temps suffisant, j'interromps le courant gazeux; immédiatement, je raccorde B à la pipette et le tube de caoutchouc qui amenait le gaz, au manomètre. Dans le flacon, j'ai placé un volume déterminé de l'échantillon de vin ou de tannin étudié; dans la pipette, une solution alcaline; une pince à vis placée sur le caoutchouc empêche l'écoulement de la solution alcaline. Le flacon ayant pris la température du milieu ambiant, je note le zéro du manomètre. Puis, sans agiter, je laisse couler la solution alcaline en desserrant la pince. J'ai prolongé la pipette par un tube en caoutchouc arrivant au fond du flacon, la solution alcaline ne se mélange ainsi à la solution de tannin qu'au moment précis où commence l'agitation; le début de l'absorption de l'oxygène est ainsi bien déterminé.

J'ai réalisé un agitateur mécanique, qui remplit parfaitement sa destination avec des pièces détachées du jouet d'enfants dit « mécano ».

Résultats. — Toutes les courbes obtenues ont une allure identique, qu'elles proviennent de solutions de tannins ou de vins. Je choisis à dessein une des plus compliquées, ou plus exactement,

des moins simples. Elle est relative à un vin laissé longtemps en vidange, à peine buvable.

L'identité des courbes obtenues avec les vins et les solutions de tannin démontre que ce que nous étudions ainsi dans le vin, est bien le tannin.

J'opère sur 20 centimètres cubes du vin préalablement filtré sur du papier filtre ordinaire. La pipette qui renferme une solution de soude à 30 0/0 a une capacité de $2^{cc},9$; la pipette garnie, l'appareil a une capacité de $106^{cc},3$. La température est de 15°.

Temps en minutes.	Indications du manomètre.	Temps en minutes.	Indications du manomètre.
0	0	30	9,65
1	4,3	35	9,825
2	6	40	10,0
3	6,775	45	10.125
4	7,2	62	10.5
5	7,6	80	11
10	8,425		
15	8,875		
20	9,2		
25	9,5		

La courbe ci-jointe (*fig.* 1) traduit graphiquement les résultats obtenus (1). A la seule inspection de la courbe on voit qu'elle n'est pas homogène et que ses différentes portions, très nettement au nombre de 4, doivent correspondre à l'oxydation de substances différentes. L'évidence du fait ne peut ressortir de l'étude d'une seule courbe, mais elle s'imposera par la comparaison de plusieurs courbes correspondant à des échantillons divers, vins ou tannins.

Si l'expérience eût été arrêtée au point B on aurait évidemment, par extrapolation, prolongé la courbe au-dessus de la courbe réelle.

Si on n'avait noté les résultats qu'entre les temps 5 et 15, on aurait de même prolongé la courbe à droite et à gauche par les pointillés *m*F et BH. De même la courbe arrêtée en D aurait reçu le prolongement DI. Enfin à partir de *f* la courbe cesse de s'infléchir et devient rectiligne, la fin de l'oxydation se prolongeant très longtemps sans modification sensible.

(1) L'emploi d'un manomètre enregistreur serait ici évidemment indiqué. Le dosage qui, on le verra plus loin, résulte simplement de la lecture de la courbe, serait absolument automatique.

Nous appellerons T_1, T_2, T_3, T_4, les quatre substances dont l'oxydation correspond respectivement aux parties AB, B*m*, CD, *f*E prolongée.

La première portion AB correspond à une vitesse d'oxydation très grande; la tangente à l'origine est presque verticale. Pour l'interpréter il est nécessaire de comparer la courbe étudiée à d'autres courbes obtenues avec des volumes égaux de solutions

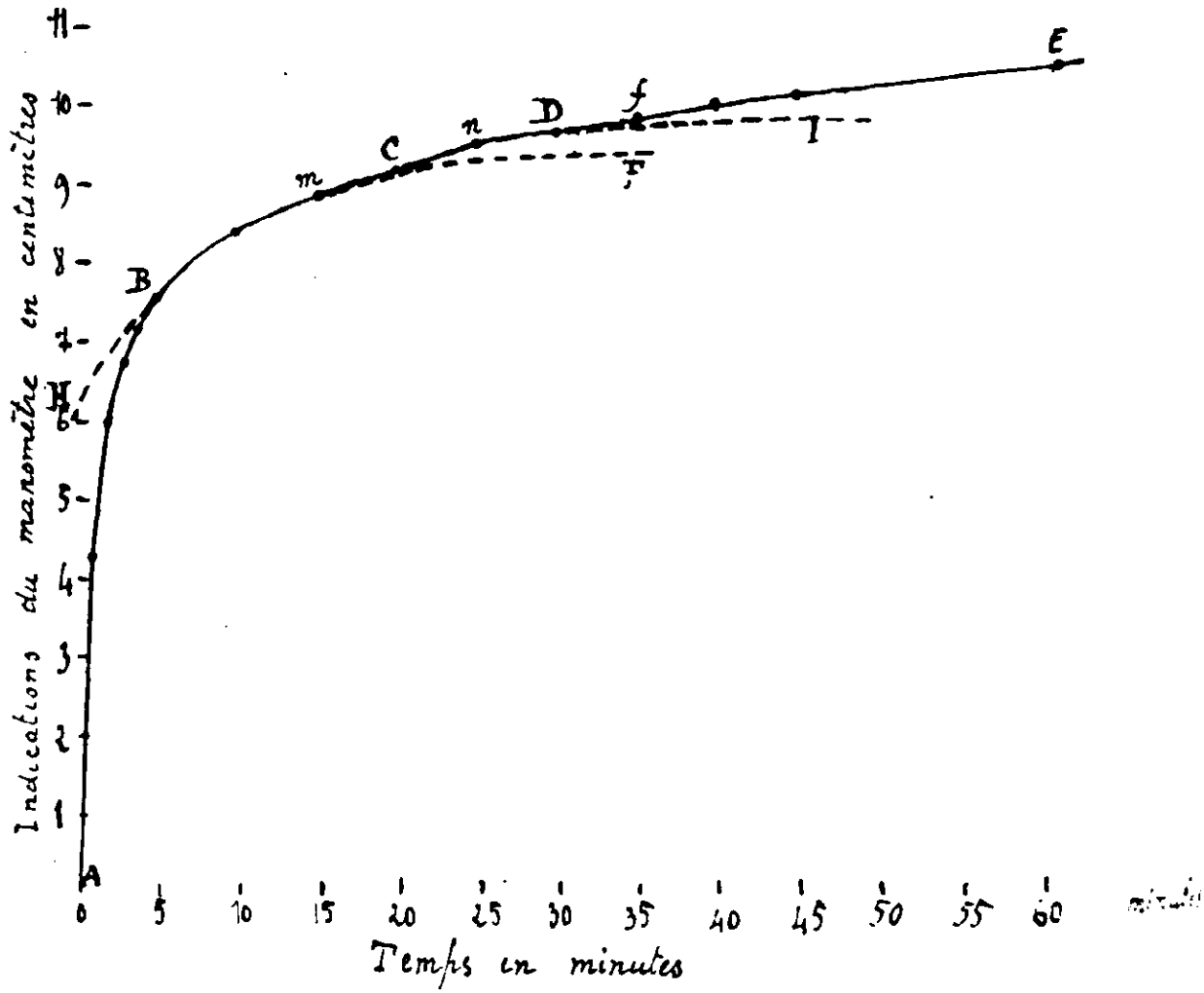


Fig. 1.

de titres variables et avec des vitesses d'agitation croissantes. On constate que la vitesse d'oxydation initiale qui peut être mesurée par l'oxygène absorbé pendant la première minute est sensiblement indépendante, pour les petites vitesses, de la concentration des solutions, si celle-ci est suffisamment grande; elle ne dépend que de la vitesse d'agitation et croit avec elle. Cela démontre que la vitesse d'oxydation est très grande par rapport à la vitesse de dissolution de l'oxygène. L'oxygène aussitôt dissous est absorbé et la partie tout à fait initiale de la courbe mesure simplement la

vitesse de dissolution de l'oxygène. Pour des concentrations suffisantes, elle caractérise seulement le régime d'agitation.

Le segment B*m* correspond à une vitesse d'oxydation bien moindre. La quantité d'oxygène consommée par unité de temps est bien moindre que celle qui peut se dissoudre dans le liquide. On peut donc considérer la quantité d'oxygène disponible comme constante et par suite la vitesse d'oxydation ne dépendra plus que de la concentration de la substance oxydable, T_2.

On vérifiera que le segment B*m* complété des deux côtés par la courbe pointillée peut être représenté par une formule logarithmique, ce qui permet, sans construire la courbe, de calculer l'ordonnée de l'horizontale asymptote à la courbe *m*F et l'intersection H du prolongement BH avec l'axe vertical correspondant au temps 0.

Désignons par x la quantité oxydée au bout du temps t, mesurée par la dénivellation manométrique déterminée par cette oxydation (ordonnée de la courbe); par a, la quantité qui reste à oxyder au temps O. K étant une constante, la courbe HB*m*F peut être représentée par :

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

D'après ce que nous avons dit, elle représente la vitesse d'oxydation de la substance que nous avons appelée T_2 considérée seule : a sera une évaluation de T_2 restant à oxyder au temps O.

Prenons d'abord comme temps O le temps correspondant au point B : a, dans la formule ci-dessus est la différence entre l'ordonnée de l'asymptote à *m*F et l'ordonnée du point B. Soient x_1, et x_2 les quantités oxydées au bout du temps 5 et du temps 10 (temps 10 et temps 15 de l'expérience). On a :

$$K = \frac{1}{5} \log \frac{a}{a - x_1} = \frac{1}{2 \times 5} \log \frac{a}{a - x_2}$$

on en déduit facilement :

$$a = \frac{x_1^2}{2x_1 - x_2}$$

en appliquant au cas présent on trouve :

$$a = 1,8$$

a, mesure ce qui reste à oxyder de T_2 5 minutes après le début de l'expérience.

Prenons, maintenant, comme temps 0, le début de l'expérience. Soit A la différence entre l'ordonnée de l'asymptote à la courbe HB*m*F et l'ordonnée du point H. A mesure ce qui reste à oxyder de T_2 quand l'expérience commence c'est à dire T_2 lui-même.

Soit X_1 la quantité oxydée au bout du temps 5, X_2 au bout du temps 10 (véritables temps 5 et 10 de l'expérience). On a encore :

$$K = \frac{1}{5} \log \frac{A}{A - X_1} = \frac{1}{2 \times 5} \log \frac{A}{A - X_2}$$

On en tire :

$$A = \frac{(A - X_1)^2}{A - X_2}$$

Or, $A - X_1$ est ce que nous avons appelé plus haut, $a = 1.8$ et :

$$\begin{aligned} A - X_2 &= A - X_1 - (X_2 - X_1) \\ &= a - (X_2 - X_1) \end{aligned}$$

Dans le cas présent on a donc :

$$A = \frac{1,8^2}{1,8 - (8,425 - 7,6)} = 3,3$$

L'ordonnée de H est donc l'ordonnée de B, 7.6 plus *a*, 1.8 diminuée de A, 3.3 c'est-à-dire $6.1 = 7.6 + 1.8 - 3.3$.

La courbe AB*m*F représente l'oxydation simultanée de T_1 et T_2. Nous connaissons $T_1 + T_2$, c'est l'ordonnée de B augmentée de *a* en tout $7.6 + 1.8 = 9.4$; nous avons pu calculer T_2 égal à 3.3. T_1 sera mesuré par l'ordonnée de $H = 6.1$.

Nous avons la courbe représentative de l'oxydation de T_2 seul, la courbe représentative de l'oxydation de l'ensemble $T_1 + T_2$, il est facile de construire par points la courbe qui représenterait l'oxydation de T_1 seul (*fig.* 2). Il suffit de retrancher à l'ordonnée de chaque point de la courbe AB une longueur égale à la hauteur du point correspondant de la courbe HB au-dessus de l'horizontale passant par le point H d'ordonnée 6.1 : on obtient une courbe asymptote à cette horizontale et l'atteignant très vite.

Le segment CD prêterait à des considérations analogues à celles que nous venons de développer pour le segment B*m*, moins nettes évidemment à cause de la petitesse des quantités en jeu; les calculs sont néanmoins possibles à la condition de prêter beaucoup d'attention aux mesures. Dans le cas présent on trouve, par

le mode de calcul déjà exposé, 9.8 pour ordonnée de l'asymptote à la branche DI. On peut, d'ailleurs, prendre pour valeur de cette ordonnée l'ordonnée du point pour lequel la vitesse cesse de décroître pour devenir constante. C'est visiblement ici, le point *f*.

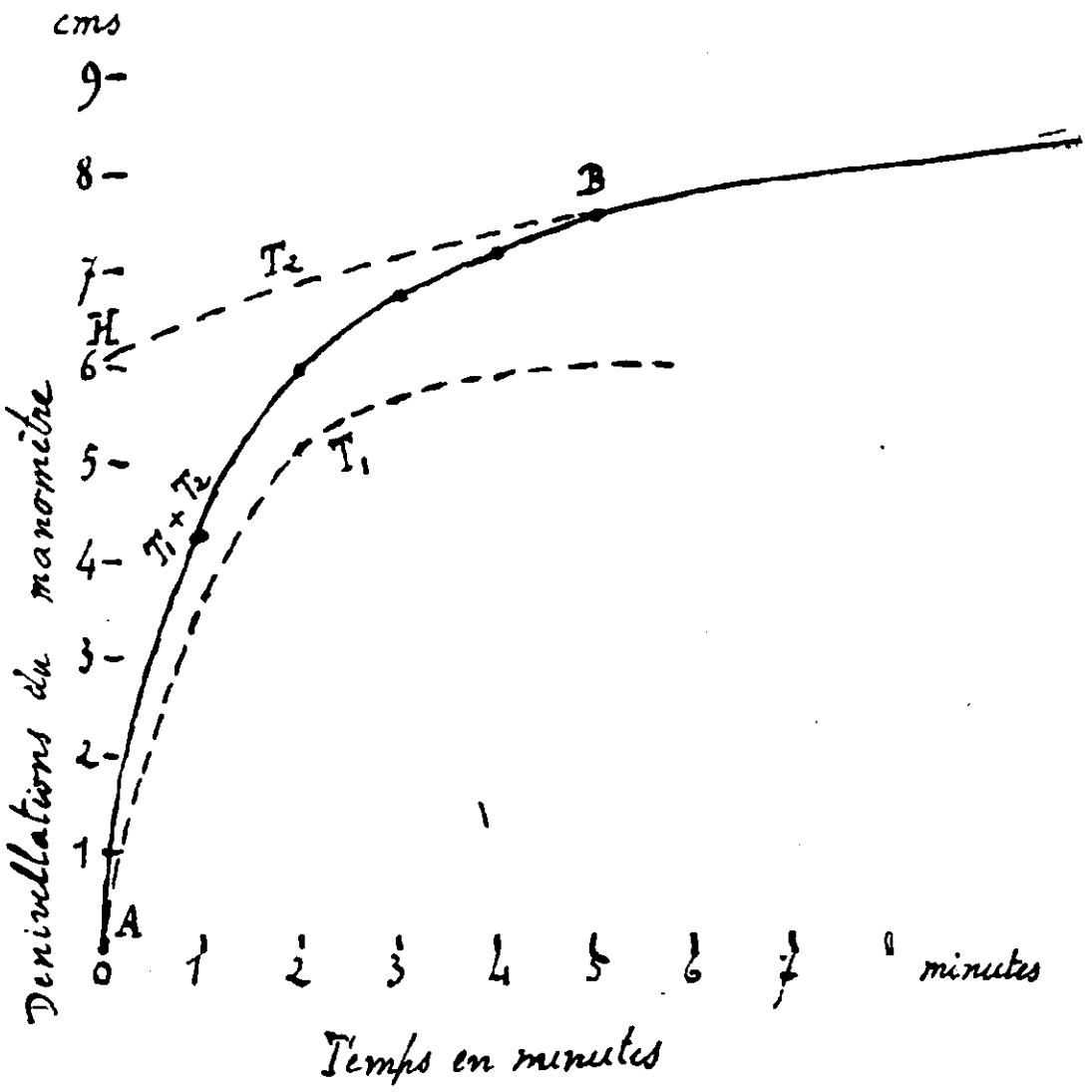


Fig. 2.

Nous avons ainsi déterminé la mesure de $T_1 + T_2 + T_3$ et par suite T_3 puisque nous connaissons déjà T_1 et T_2.

Ainsi donc, le calcul peut, sans construction graphique, nous donner les résultats cherchés. Mais il est néanmoins indispensable de construire les courbes car leur aspect permet de reconnaître les régions qui peuvent être utilisées pour les calculs. On ne doit évidemment pas utiliser les régions de transition d'un échelon à l'autre car, dans ces régions, les vitesses d'oxydation des deux substances deviennent comparables et de la courbe

résultant de la composition de ces deux vitesses on ue peut rien tirer de net pour chacune d'elles.

Par exemple, l'utilisation pour les calculs de la partie AB n'aurait aucune signification ; au contraire, l'allure de la courbe devient significative quand T_1 à oxydation rapide, ayant disparu, T_2 est seul à s'oxyder, la vitesse d'oxydation T_3 étant encore négligeable devant celle de T_2.

Pouvons-nous aller plus loin dans l'étude du mélange $T_1T_2T_3$? Je crois que quelque lumière sera apportée à ce sujet par la multiplicité des déterminations. Mais, dès maintenant, une particularité que l'on peut faire naître à volonté peut donner un premier renseignement.

Interrompons l'agitation avant l'oxydation totale de $T_1T_2T_3$. Deux hypothèses sont possibles : ou bien chacune de ces substances s'oxyde pour son compte ; alors l'oxydation va s'arrêter, elle ne reprendra qu'avec une nouvelle agitation dans les conditions où elle avait cessé et la nouvelle courbe se raccordera à la première sans que rien signale le point de raccordement.

Ou bien les substances $T_1T_2T_3$ susceptibles de se transformer les unes ou les autres, sont en équilibre avant l'oxydation. La disparition de l'une d'elles amène une transformation du système, la partie oxydée se reformant aux dépens des autres. Dans ce cas, pendant le repos, la transformation se poursuivra et quand l'agitation reprendra, il y aura une brusque oxydation du corps plus oxydable formé pendant le repos, oxydation signalée par un ressaut au début de la nouvelle courbe.

Les faits semblent vérifier cette deuxième hypothèse, mais comme T_2 et T_3 n'existent qu'en faible quantité, on conçoit que l'amplitude du ressaut n'est jamais très grande.

D'ailleurs, toutes les courbes présentent dans la période de transition entre T_2 et T_3 une partie rectiligne *mn*, indiquant qu'à un certain moment la vitesse d'oxydation devient constante et cette particularité est inconciliable avec la première hypothèse. En effet, si T_2 et T_3 s'oxydaient simultanément chacun pour son compte, la vitesse d'oxydation devrait diminuer constamment, T_2 et T_3 diminuant constamment. Mais elle s'explique très naturellement si on admet la deuxième hypothèse : avant toute oxydation, T_2 et T_3 sont en équilibre ; si une partie T_2 vient à disparaître l'équilibre sera rompu et une partie de T_3 se transformera en T_2, ce mouvement, peu manifeste au début, s'accentuant au fur et à mesure que T_2 disparait. C'est la raison pour laquelle la courbe réelle d'oxydation se place progressivement et de plus en plus au-

dessus de la courbe logarithmique représentant ce que serait l'oxydation de T_2 seul. T_2 diminuant, sa vitesse d'oxydation diminue aussi, mais parallèlement la vitesse de transformation de T_3 en T_2 augmente d'abord, du fait de la différence plus grande entre le T_2 actuel et le T_2 primitivement en équilibre avec T_3. Il arrive un moment où le T_2 formé compense exactement le T_2 oxydé dans le même temps; la vitesse d'oxydation sera alors constante un instant, la courbe devient rectiligne et son coefficient angulaire pourrait servir à déterminer le coefficient de vitesse de la transformation de T_3 en T_2, si la petitesse des quantités en jeu ne donnait pas trop d'importance relative aux erreurs.

Mais T_3 continue à décroître, par suite, la quantité de T_2 formé diminue et ne compense plus la quantité oxydée; la vitesse d'oxydation recommence à décroître tant qu'il subsiste du T_3 pour devenir pratiquement constante lorsque ce dernier aura totalement disparu. Le point *f*, où la courbe redevient rectiligne marque l'entière disparition de T_3.

Le coefficient angulaire de la courbe à partir du point *f* n'étant pas nul, cela prouve que l'oxydation n'est pas terminée après que T_1 T_2 T_3 n'existent plus.

Elle se poursuit encore pendant des heures et c'est ici que s'observent les plus grandes différences dans les courbes étudiées. Tandis que les solutions de tannins et quelques échantillons de vins donnent une courbe à peine relevée sur l'horizontale indiqnant, pour ce que nous appellerons T_4 une vitesse d'oxydation très faible, certains vins, et c'est le cas de celui dont la courbe d'oxydation a été figurée donnent pour T_4 une courbe correspondant à une vitesse d'oxydation du même ordre que celle de T_3.

Quelle est la signification de T_4? T_4 peut être ou une quatrième substance indépendante des trois premières, ou bien, leur produit d'oxydation commun s'oxydant à son tour en une deuxième étape. Sur ce point aussi de nombreuses déterminations que je n'ai ni les loisirs ni les occasions de faire, pourront apporter une précision complète.

Mais je ne peux pas ne pas remarquer certaines particularités de mes quelques déterminations. Il était assez naturel de comparer la facnlté d'absorption des tannins vis-à-vis de l'O libre à leur pouvoir réducteur vis-à-vis des différents oxydants, d'autant plus que l'un d'eux, le permanganate de potasse, a été et est encore couramment employé pour le dosage global des tannins. En le faisant on est frappé des analogies entre l'oxydation par le permanganate en milieu acide et l'oxydation directe par l'oxygène en

milieu alcalin. On observe dans les deux cas des étapes successives caractérisées par des précipités qui se forment puis disparaissent, par des colorations fugaces.

Il est évident que, dans ces conditions, les résultats fournis par le permanganate varieront suivant la température de l'opération et le *nombre de minutes* que l'on imposera à la persistance de la couleur rose déterminée par un certain nombre de gouttes de permanganate, avant de décréter arbitrairement que le dosage est terminé.

J'ai essayé d'appliquer le mode opératoire décrit par M. Malvezin, dans le *Bull. de la Soc. Chim.*, du 20 mars 1912. Je dois déclarer que pour le calcul des résultats, je dois adopter un coefficient tout autre que celui que propose M. Malvezin. Logiquement, on ne devrait s'arrêter de verser du permanganate qu'après oxydation complète. Pour obtenir ce résultat, j'opère à une température aussi voisine que possible de la température d'ébullition et en présence d'un grand exès d'acide sulfurique. Dans ces conditions, j'arrive à trouver des volumes de permanganate variant dans le rapport de 2 à 1 pour des solutions renfermant des poids de tannin dans le même rapport de 2 à 1, toutes les autres conditions du dosage étant identiques, ce qui est la preuve que je suis arrivé à un stade bien déterminé de l'oxydation. En effet, s'il y avait un reste r, il serait le même pour les deux solutions puisque toutes les conditions, autres que la concentration, restent les mêmes. Soit n, le nombre de cc. trouvé pour la concentration 2; n' le nombre de cc. pour la concentration 1. On a :

$$n + r = 2(n' + r)$$

en exprimant r en cc. de permanganate.

Si donc je trouve :

$$n = 2n'$$

c'est que :

$$r = 0$$

Ce qui se vérifie très sensiblement en opérant comme je l'ai indiqué. D'ailleurs, si n diffère de $2n'$ on peut calculer r :

$$r = n - 2n'$$

On peut établir une comparaison plus étroite entre les deux modes d'oxydation, oxydation directe par l'oxygène et oxydation par le permanganate en déterminant la dénivellation produite.

dans l'appareil qui sert à nos déterminations par la décomposition, sous l'influence d'un excès d'eau oxygénée par exemple, d'un volume déterminé de permanganate titré. On peut d'ailleurs aussi la calculer, connaissant le volume de l'appareil employé. Par l'un ou l'autre de ces procédés on trouve que l'oxygène cédé par un cc. de permanganate décinormal produit une dénivellation de $0^{cm},52$ à 15°.

Pour les quelques échantillons de tannins, achetés comme purs, que j'ai étudiés, j'ai trouvé que l'oxygène fourni par le permanganate oxydant à fond était toujours sensiblement le triple de l'oxygène absorbé directement par $T_1 + T_2 + T_3$. D'après cela, l'hypothèse la plus naturelle me semble être que l'oxydation du tannin se fait en deux temps, le premier consommant deux fois moins d'oxygène que le second. On peut encore préciser un peu plus. 20 cc. d'une solution de tannin à l'alcool à 4 0/0 m'ont donné pour $T_1 + T_2 + T_3$ une dénivellation de 15 cms. On calculera sans peine que, si une molécule de tannin $C^{14}H^{10}O^9 = 322$, absorbait 1 atome d'oxygène, la quantité absorbée par $0^{gr},08$, poids du tannin en expérience, donnerait dans l'appareil employé une dénivellation de $2^{cm},58$ à 15°; comme la dénivellation observée est de 15 cms, une molécule de tannin absorbe, non pas 1 atome d'oxygène, mais $\frac{15}{2,58} = 5,8$ atomes d'oxygène, nombre voisin de 6, ce qui rend probable pour la première étape de l'oxydation du tannin la formule :

$$C^{14}H^{10}O^9 + 3O^2$$

et pour l'oxydation totale par le permanganate, à l'ébullition, la formule :

$$C^{14}H^{10}O^4 + 9O^2$$

Mais il n'en sera pas toujours ainsi et c'est le cas du vin dont j'ai donné la courbe d'oxydation.

Après précipitation à l'état de sels de zinc, le tannin de 20 cc. de vin consomme pour son oxydation totale $119^{cc},5$ de permanganate N/10 correspondant à une dénivellation de :

$$119,5 \times 0,52 = 62^{cm},4$$

Avec la même unité on a trouvé pour $T_1 + T_2 + T_3$, $9^{cm},8$ intervenant dans les $62^{cm},4$ de l'oxydation totale pour 3 fois 9,8 c'est-à-dire $29^{cm},4$. Restent donc $62,4 - 29,4 = 33$ cm. qui doivent représenter très vraisemblablement les déchets produits par l'oxydation

(1er temps) spontanée ou pathologique, si on peut s'exprimer ainsi, de tannins existant primitivement dans ce vin.

L'allure de la courbe après le point *f* nous permettait de prévoir l'existence d'une quantité anormale de ce produit d'oxydation intermédiaire et l'on pourrait évidemment déduire sans peine T_4 de la valeur du coefficient angulaire de la droite qui représente le début de son oxydation.

Il serait, d'ailleurs, logique de faire de cette détermination une autre application.

Si notre dernière hypothèse sur la nature de T_4 est vraie, une partie de T_4 coexiste avec T_2 et T_3 puisqu'une partie peut préexister dans le vin, une autre provenant de l'oxydation presque immédiate de T_1. Donc, en même temps que T_2 et T_3, s'oxydera le T_4 coexistant avec eux exagérant l'oxygène absorbé au moment de leur oxydation. En général, cette perturbation sera minime la courbe à partir de *f*, point où T_4 est maximum, étant généralement très peu inclinée sur l'horizontale. Mais il est des cas, par exemple le cas actuel, où il peut être bon d'en tenir compte, ce qui est facile.

D'abord T_1 ayant une vitesse d'oxydation très grande, met très peu de temps à s'oxyder : de plus il consomme la presque totalité de l'oxygène qui peut se dissoudre, n'en laissant pas pour T_4. Donc T_1 n'a pas besoin de correction.

Pour oxyder $T_1 + T_2$ on voit sur la courbe qu'il faut environ 25 min. En même temps que $T_1 + T_2$ existe d'abord T_4 préexistant mesuré par $\frac{33}{2} = 16.5$ plus celui qui provient de l'oxydation de $T_1 + T_2$; la valeur moyenne de ce dernier est 8,5 ; en tout 25.

Quand T_4 a une valeur de $16,5 + 9,8 = 26,3$ on voit sur la courbe qu'il consomme par 5 min. $0^{cm},175$; pour une valeur de 25 il consommera $\frac{0,175 \times 25}{26,3} = 0.16$ pendant 5 minutes et pendant 25 min. $0.16 \times 5 = 0.8$ qu'il faudra retrancher à 9.4 valeur trouvée pour $T_1 + T_2$.

$T_1 + T_2$ corrigé égale donc : $9.4 - 0.8 = 8.6$.

On fera la même correction pour $T_1 + T_2 + T_3$ dont l'oxydation a duré 30 minutes ou plus simplement on retranchera 0.175 à la valeur trouvée pour T_3, l'oxydation propre de T_3 n'ayant duré que 5 minutes avec une valeur de T_4 sensiblement égale à 26.3.

T_3 corrigé sera donc : $0.4 - 0.175 = 0.225$.

On peut évidemment transformer les indications de l'instrument

en poids de tannin en utilisant les indications fournies plus haut : 20 cc. d'une solution de tannin à 4 0/0 donnent pour $T_1 + T_2 + T_3$ une dénivellation de 15 cm.

On arrive ainsi aux résultats suivants pour le vin étudié :

	Dénivellations.	Tannin par litre.	Tannin p. 100	
T_1	6,1	$4 \times \frac{6,1}{15} = 1,62$	69	On ne tient pas compte dans le pourcentage du tannin partiellement oxydé.
T_2	2,5	$4 \times \frac{2,5}{15} = 0,665$	28,3	
T_3	0,225	$4 \times \frac{0,225}{15} = 0,06$	2,7	
$T_1 + T_2 + T_3$	8,825	$4 \times \frac{8,825}{15} = 2,345$	100 0	
Produits d'oxydation préexistant dans le vin	16,5	$4 \times \frac{16,5}{15} = 4,39$		

Autre exemple : Tannin commercial dit à l'éther : 20 cc. de la solution à 4 0/0 ont donné comme résultats bruts :

$$T_1 = 11,05 ; \quad T_2 = 2,1 ; \quad T_3 = 0,25 : \quad \text{donc} \quad T_1 + T_2 + T_3 = 13,4$$

La partie rectiligne qui prolonge la courbe s'élève de 0.05 par 5 minutes.

L'oxydation totale par le permanganate de 20 cc. de la solution consomme $82^{cc},8$ de $KMnO^4$ N/10 correspondant à :

$$82,8 \times 0,52 = 43^{cm},05$$

qui évalués avec la même unité que $T_1 + T_2 + T_3$ (dénivellation produite par l'oxygène absorbé par la 1re étape d'oxydation de la substance) deviennent $\frac{43.05}{3} = 14.35$.

On voit sur la courbe que $T_1 + T_2$ ont été oxydés en 20 minutes; valeur moyenne de $T_1 + T_2$ pendant ces 20 minutes $= 12.7$. La correction est donc : $0,2 \times \frac{12.7}{14.35} = 0.18$.

Donc T_2 corrigé $= 1.92$.

T_3 a mis 15 min. à s'oxyder; sa valeur corrigée est donc $0.25 - 0.15 = 0.1$. On voit que, dans ce cas, les corrections sont très faibles.

La valeur corrigée de $T_1 + T_2 + T_3$ devient $11.05 + 1.92 + 0.1 = 13.07$ dont le triple est 39.21.

Il préexistait dans le tannin un poids de tannin ayant déjà subi la première étape d'oxydation, cette première étape correspondant à une absorption d'oxygène de :

$$\frac{43,05 - 39,21}{2} = 1,92$$

on peut donc résumer, ainsi qu'il suit, la composition de ce tannin:

	Dénivellations.	Tannin par litre.	Tannin p. 100.
T_1	11,05	$4 \times \frac{11,05}{15} = 2,94$	73,7
T_2	1,92	$4 \times \frac{1,92}{15} = 0,51$	12,8
T_3	0,1	$4 \times \frac{0,1}{15} = 0,027$	0,7
Tannin partiellement oxydé	1,92	$4 \times \frac{1,92}{15} = 0,51$	
Total	.....	3,987	

S'il y avait eu une différence entre le tannin pesé, 4 grammes et le résultat trouvé, elle eût été attribuable à la présence dans l'échantillon étudié de substances étrangères non oxydables.

Autre exemple relatif à un vin blanc, le seul que j'ai étudié. Toujours pour 20 cc. de vin :

Résultats bruts : $T_1 = 0$ $T_2 = 0,6$ $T_3 = 0,2$

L'oxydation totale par le permanganate N/10 donne 33 cc. correspondant à :

$$33 \times 0,52 = 17^{cm},6$$

comme dénivellation manométrique.

Dans ces $17^{cc},6$ $T_1 + T_2 + T_3$ interviennent pour $0.8 \times 3 = 1.24$. Il existe donc dans ce vin une quantité de tannoïdes correspondant à $\frac{17.16 - 1.24}{2} = 7^{cc},9$ et à un poids de tannin de :

$$4 \times \frac{7,9}{15} = 2^{gr},1$$

ayant déjà franchi la première étape d'oxydation. En effectuant les corrections la proportion de T_2 et T_3 serait encore réduite. Dans ce vin les tannins ne sont guère représentés que par des substances partiellement oxydées et par suite à vitesse d'oxydation ultérieure très réduite.

L'alcalinité donnée au milieu a-t-elle une influence sur les résultats obtenus? En opérant dans des conditions variables d'alcalinité on constate que les résultats ne sont pas modifiés; mais la lecture de la courbe devient plus difficile à mesure que l'alcalinité du milieu diminue. Il doit en être évidemment ainsi. La vitesse d'oxydation diminue avec l'alcalinité. Pour une diminution suffisante de cette dernière les vitesses deviendront pratiquement nulles, par suite égales. Or, dans l'étude de l'oxydation du tannin nous ne pouvons faire la part de ce qui revient à chaque composant et par là l'évaluer, que parce que sa vitesse de disparition est différente de celle des composants voisins. Dans les conditions où nous nous sommes placés, nous pouvons évaluer la proportion de T_2 dans le mélange parce que sa vitesse d'oxydation étant très différente de celle de T_1, T_1 disparaît très rapidement et T_2 est seul à s'oxyder, la vitesse de transformation de T_3 en T_2 étant suffisamment faible au voisinage de l'équilibre pour ne pas intervenir sensiblement pendant un certain temps. De telle sorte qu'une certaine partie de la courbe d'oxydation de l'ensemble $T_1T_2T_3$ se confond avec la courbe d'oxydation de T_2 seul et nous permet de calculer ce dernier.

Il n'en est pas ainsi si on opère en milieu d'alcalinité insuffisante : car l'oxydation de T_1 pratiquement terminée au bout de 5 minutes, dans les cas envisagés plus haut, se prolonge davantage à mesure que l'alcalinité diminue, perturbant le début de la courbe d'oxydation de T_2. La fin de celle-ci se prolonge aussi, devient par suite moins nette, d'autant plus que la vitesse de transformation de T_3 en T_2 ne semble pas sensiblement modifiée par la diminution d'alcalinité (constance du coefficient angulaire de la partie rectiligne de la courbe correspondant au moment où

la diminution de T_2 du fait de l'oxydation est compensée par l'apport provenant de la transformation de T_3).

Donc, très nettement, on a intérêt à opérer en milieu fortement alcalinisé.

Je n'ai pas la prétention de signaler aux œnologues la multiplicité des questions dont le dosage fractionné du tannin peut permettre l'etude, en particulier au sujet du rôle du tannin dans l'évolution des vins. Je me bornerai à citer l'opinion de l'un d'eux, M. Mathieu (*Progrès agricole et viticole*, 25 octobre 1903). «... On peut donc affirmer qu'il ne peut exister actuellement une théorie complète des emplois du tannin et qu'il n'en existera pas tant que sa constitution, ses diverses réactions ne sont pas mieux connues, tant que les tannoïdes du vin seront encore des énigmes, *tant qu'on ne saura les doser les uns les autres d'une manière rigoureuse, ce qui seul permettra l'étude de leur influence...* »

Je crois pouvoir espérer qu'en ce sens, la méthode exposée ci-dessus ne peut manquer de rendre des services.

De plus, je la crois susceptible de nombreuses généralisations, et je ne considère pas comme inutile d'avoir montré sur un cas particulier que l'étude des réactions dans leur intimité n'a pas que des avantages spéculatifs et que, dans certaines circonstances, elle peut avoir une utilité pratique immédiate.

(25 juin 1921.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

LA SECONDE CONFÉRENCE DE L'UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Par M. Charles MOUREU

I. — *L'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*, succédant à l'*Association Internationale des Sociétés Chimiques*, qui venait d'être dissoute à la suite d'un referendum établi par son président M. A. Haller, fut constituée à Bruxelles, en juillet 1919, comme section chimique du *Conseil International des Recherches*, par les délégués de la Belgique, des États-Unis, de la France, de la Grande-Bretagne et de l'Italie, avec le bureau suivant, élu pour trois ans :

Président : M. Charles Moureu, membre de l'Institut, professeur au Collège de France.

Vice-Présidents : M. Chavanne, professeur à l'Université de Bruxelles (remplacé ultérieurement par M. Swarts, de l'*Académie royale de Belgique*, professeur à l'Université de Gand); Leopoldo Parodi-Delfino, industriel à Rome; Dr Charles Parsons, Secrétaire général de l'*American Chemical Society;* Sir William Pope, de la *Société Royale de Londres*, professeur à l'Université de Cambridge.

Secrétaire général : M. Jean Gérard, secrétaire général de la *Fédération nationale des Associations de Chimie de France.*

C'est à Rome, du 22 au 24 juin 1920, que se réunit la première Conférence du nouveau groupement international. En dehors des cinq nations fondatrices, sept autres y prirent part : le Canada, le Danemark, l'Espagne, la Grèce, les Pays-Bas, la Pologne, la

Tchéco-Slovaquie. L'*Union* y fut définitivement organisée, et l'on y jeta les bases de la future collaboration.

II. — La seconde Conférence a eu lieu à Bruxelles, du 27 au 30 juin dernier. Les vingt et un pays suivants y ont participé : Argentine, Belgique, Canada, Danemark, Espagne, États-Unis, France, Grande-Bretagne, Grèce, Italie, Japon, Monaco, Norvège, Pays-Bas, Pologne, Portugal, Roumanie, Suisse, Tchéco-Slovaquie, Uruguay, Yougoslavie. Le nombre total des délégués, s'élevait à 82. Voici la composition des différentes délégations :

ARGENTINE :

M. Martiniano Leguizamon PONDAL, vice-président de l'*Associacion Quimica Argentina*.

BELGIQUE :

MM. BERGÉ, docteur ès sciences, administrateur des Raffineries Tirlemontoises; E. BOURGEOIS, professeur à l'Université de Liége; P. BRUYLANTS, professeur à l'Université de Louvain; G. CHAVANNE, professeur à l'Université de Bruxelles, ancien président de la *Société Chimique de Belgique*; CRISMER, membre de l'Académie Royale de Belgique, professeur à l'École Militaire; O. DONY-HENAULT, correspondant de l'Académie Royale de Belgique, professeur à l'Université de Bruxelles, secrétaire du Comité national belge de Chimie; HUYBRECHTS, professeur à l'Université de Liége; LECRENIER, directeur des Cristalleries de Val-Saint-Lambert; LUCION, directeur honoraire des Laboratoires de la Société Solvay et Cie; G. PENY, industriel; Ar. SOLVAY, industriel; F. SWARTS, membre de l'Académie Royale de Belgique, professeur à l'Université de Gand, président de la *Société Chimique de Belgique* et du Comité national belge de Chimie; TIMMERMANS, chargé de cours à l'Université de Bruxelles; WAUTERS, secrétaire général de la *Société Chimique de Belgique*; H. WUYTS, professeur à l'Université de Bruxelles.

CANADA :

M. BARIL, professeur à l'Université de Montréal.

DANEMARK :

MM. Einar BILMANN, professeur de chimie à l'Université de Copenhague, président du *Danske Kemiske Foreningers Faelesraad for Internationalt Samarbejde*; WARMING, ingénieur en chef de *A/S Dansk Svovlsyre og Superphosfabrik*.

ESPAGNE :

MM. MOLES, professeur à l'Université de Madrid; José Rodriguez MOURELO, de l'Académie des sciences de Madrid, professeur à l'Université de Madrid, secrétaire général de la *Sociedad Espanola de Fisica y Quimica*.

ÉTATS-UNIS :

MM. James B. CONANT, professeur à l'Université Harvard; F. G. COTTREL, président de la *Division of Chemistry and Chemical Technology of the National Research Council;* Colin MACKALL, ancien professeur de chimie à l'Université du Sud, délégué de l'*American Chemical Society*.

FRANCE :

MM. ANDRÉ, professeur à l'Institut agronomique, président de la *Société Chimique de France*; BÉHAL, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de Pharmacie; BERTHELOT, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de Pharmacie; BERTRAND, professeur à la Sorbonne, ancien président de la *Société Chimique de France*; BLAISE, professeur à la Sorbonne; BORDAS, directeur des services scientifiques du Ministère des Finances; Victor CAMBON, ingénieur des Arts et Manufactures; Dr CAZENEUVE, membre de l'Académie de Médecine, président de la *Société des Experts chimistes;* DELÉPINE, professeur à la Faculté de Pharmacie; René ÉTIENNE, professeur à l'École supérieure des Mines, directeur délégué de la Gérance de la Société Solvay et Cie; GÉRARD, secrétaire général de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie*; GRIGNARD, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences de Lyon; GUICHARD, maître de conférences à la Sorbonne; JOB, professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers; KESTNER, industriel, président de la *Société de Chimie Industrielle*; KLING, directeur du Laboratoire Municipal de la Ville de Paris; DE LAIRE, industriel; LINDET, membre de l'Institut, professeur à l'Institut Agronomique, président de l'*Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie*; MARIE, chef de travaux à l'Institut de chimie appliquée, secrétaire général de la *Société de Chimie physique;* MARQUIS, chef de travaux à l'Institut de Chimie appliquée, rédacteur en chef du *Bulletin de la Société Chimique*; MATIGNON, professeur au Collège de France, rédacteur en chef de *Chimie et Industrie*; Ch. MOUREU, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, président de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie;* NICOLARDOT, répétiteur à l'École Polytech-

nique; PASCAL, professeur à la Faculté des Sciences de Lille; URBAIN, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne; VOISIN, délégué adjoint au secrétaire de *l'Union Internationale de la Chimie.*

GRANDE-BRETAGNE :

MM. T. M. LOWRY, professeur à l'Université de Cambridge; Stephen MIALL, secrétaire général du *British Federal Council;* Sir William POPE, membre de la Société Royale de Londres, professeur à l'Université de Cambridge, président du *British Federal Council.*

GRÈCE :

M. ZENGHELIS, professeur à l'Université d'Athènes.

ITALIE :

MM. Dr Emilio CRESPI, directeur du Cotonificio Benigno Crespi, Crespi sull'Adda (Bergamo); Felice GARELLI, professeur à l'École Polytechnique de Turin; F. GIORDANI, professeur à l'École Polytechnique de Naples; Ppe Piero GINORI CONTI, sénateur du Royaume, président de l'*Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata*; Mario G. LEVI, directeur de l'Institut de Chimie appliquée de Bologne; Dr Domenico MAROTTA, Privat-docent de l'Université de Rome, secrétaire général de l'*Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata* et du *Consiglio Nazionale di Chimica;* Raffaello NASINI, membre de l'*Accademia Nazionale dei Lincei* et du Conseil supérieur de l'Instruction Publique, professeur à l'Université de Pise, président de la *Société Italienne pour le progrès des Sciences;* Nicola PARRAVANO, professeur à l'Université de Rome; Emmanuele PATERNO, sénateur du Royaume, membre de l'*Accademia Nazionale dei Lincei*, professeur à l'Université de Rome, président du *Consiglio Nazionale di Chimica* et de la *Société Italienne des Sciences*, dite des XL; Dr Giuseppe PATERNO; Umberto POMILIO, directeur général technique de *S. A. Elettrochimica Pomilio;* Oscar SCARPA, professeur à l'École Polytechnique de Turin.

MONACO :

M. G. BERTRAND, professeur à la Sorbonne.

NORVÈGE :

M. B. HALVORSEN, ancien professeur à l'École supérieure technique de Christiania, directeur de la *Société Norvégienne de l'Azote.*

PAYS-BAS :

MM. Dr A. F. HOLLEMAN, professeur à l'Université d'Amsterdam; Dr G. Hondus BOLDINGH, professeur à l'Université d'Amsterdam; Dr Hugot R. KRUYT, professeur à l'Université d'Utrecht, président du *Chemische Raad Van Nederland;* Dr J. P. TREUB.

POLOGNE :

M. Ed. de TREPKA, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.

ROUMANIE :

MM. Dr S. MINOVICI, secrétaire général de la *Societatea de Chimie din Romania*, directeur du Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Bucarest; Dr SCHMITZ, directeur des Raffineries do pétrole de Ploesti.

SUISSE :

MM. Dr BOSSHARD, professeur à l'École Polytechnique de Zurich, délégué de la *Société Suisse des Industries Chimiques;* Dr P. DUTOIT, professeur à l'Université de Lausanne, délégué de la *Société Suisse de Chimie;* Dr GUYE, président du *Consoil de la Chimie Suisse*, professeur à l'Université de Genève, délégué de la *Société Suisse des Chimistes analystes;* Dr A. PICTET, professeur à l'Université de Genève, délégué de la *Société Suisse de Chimie.*

TCHÉCO-SLOVAQUIE :

M. VOTOCEK, président de la *Société Chimique de Bohême*, professeur de chimie à l'École Polytechnique de Prague.

URUGUAY :

MM. Angel E. GOSLINO, sous-directeur de l'*Institut de Chimie* au Ministère de l'Industrie, à Montevideo; F. PASTORI, chimiste industriel, à Montevideo.

* * *

Les diverses réunions de la Conférence (Conseil de l'Union, Assemblée générale, Commissions) eurent lieu au Palais des Académies.

Des questions très diverses furent examinées, présentant un grand intérêt pour l'avenir de la Chimie. Des commissions spéciales, chargées surtout d'élaborer uu plan de travail et d'assurer une bonne coordination des efforts, aboutirent à des résolutions précises, qui toutes furent approuvées, à l'unanimité, par le

Conseil de l'Union et l'Assemblée générale des délégués. Nous nous bornerons ici à quelques indications générales sur les principaux résultats des travaux de la Conférence.

I. — Sur la proposition de Sir William Pope, une *Commission des Eléments chimiques* a été constituée, ayant pour but, notamment : 1° de dresser une table des masses atomiques, une table des isotopes et une table des éléments radioactifs ; 2° de fixer et d'appliquer les règles suivant lesquelles des modifications peuvent être apportées à ces tables ; 3° de prendre toutes dispositions destinées à les améliorer et à faciliter les recherches qui s'y rapportent. La Commission comprendra au maximum 12 membres, choisis parmi les spécialistes compétents dans les divers domaines faisant l'objet de ses travaux. Elle est nommée pour trois ans par le Conseil de l'Union. MM. Aston (Grande-Bretagne), Brauner (Tchéco-Slovaquie), Debierne (France), Ph. A. Guye (Suisse), Richards (États-Unis), Soddy (Grande-Bretagne), Urbain (France), seront invités à constituer la première commission. Celle-ci invitera aussitôt les organes nationaux de l'Union à créer des Commissions nationales, dont elle pourra prendre ou recevoir avis sur toute question intéressant son activité.

II. — Une organisation de même ordre a été adoptée pour l'importante question de la *Nomenclature chimique*. On a institué, pour la Chimie Minérale, la Chimie Organique et la Chimie Biologique, trois commissions distinctes, comprenant chacune un délégué de chaque pays, avec trois comités de travail de six membres chacun, lesquels seront chargés de constituer autant de comités nationaux d'études. Ont été désignés comme membres des comités de travail : pour la chimie minérale : MM. Crane, Delépine, Jorissen, Parravano, Clarence Smith, N...; pour la pour la chimie organique : MM. Bülmann, Blaise, Ciamician, Norris, Clarence Smith, Volocek ; pour la chimie biologique : MM. Bertrand, Harden, Levene, Pictet, Sörensen, N...

III. — La motion suivante, concernant les *abréviations bibliographiques*, fut émise sur la proposition de M. Guye :

« La Commission émet le vœu qu'après entente avec l'*American Chemical Society*, le Bureau de l'Union fasse procéder à une enquête auprès des Fédérations et Conseils nationaux. Cette enquête aurait pour objet de s'assurer si les principaux périodiques de Chimie seraient disposés à accepter le système d'abréviations des *Chemical abstracts* pour autant qu'une majorité suffisante serait réunie. Le résultat de cette enquête serait communiqué à la session de 1922 de l'Union, et celle-ci prendrait des décisions

définitives en parfaite connaissance de leur portée probable. Il est, en effet, évident qu'une mesure générale ne peut être efficace que si la grande majorité des périodiques intéressés y donne son adhésion. »

Le Pr Pondal, au nom de la Société Chimique d'Argentine, offrit à l'Union d'assurer la charge de l'enquête décidée. Le Conseil accepta l'offre avec reconnaissance.

IV. — Sur la question de l'unification des *extraits de chimie*, le Conseil National des Pays-Bas présenta un rapport, dont les conclusions furent adoptées sous la forme du vœu suivant :

« 1° Que le Bureau de l'Union Internationale prenne l'initiative de réunir les réprésentants des différents périodiques chimiques publiant des extraits, en vue d'ouvrir la discussion sur la création éventuelle d'une publication centrale et sur les dépenses afférentes à cette publication ;

2° Que soit étudiée la possibilité de la création d'un fichier international chimique et que soit étudié le prix de revient approximatif de l'établissement et de l'entretien de ce fichier. »

V. — L'Assemblée, sur le rapport présenté par M. Timmermans, adopta les conclusions suivantes concernant l'*Institut International d'Étalons chimiques :*

« Pour éviter des confusions préjudiciables à la fois aux travaux des trois sections qui dépendent de l'Institut international d'Étalons, la Conférence décide que les noms suivants leur seront réservés :

A) *Bureau d'Etalons physico-chimiques :* siège à Bruxelles.

B) *Produits purs pour recherches :* siège en Angleterre.

C) *Service de documentation sur les produits industriels et technologiques :* siège de Paris.

Le Comité National de chaque pays affilié à l'Union est invité à désigner parmi ses membres un correspondant pour chacune des trois sections, correspondant par l'intermédiaire duquel celles-ci pourront traiter officiellement toutes les questions de leur ressort;

Pour permettre de réaliser plus rapidement les projets du Bureau d'Étalons physico-chimiques, la Conférence invite le Conseil de l'Union à procurer à ce bureau un subside annuel de dix mille francs ».

VI. — L'Assemblée générale retint également les conclusions suivantes présentées par M. Swarts, au nom de la Commission des étalons thermochimiques :

« La Commission émet le vœu que les savants qui publient des travaux de thermochimie indiquent la substance qui a servi à l'étalonnage du calorimètre.

La Commission estime que les méthodes de détermination de la chaleur de combustion du corps choisi comme étalon doivent être discutées dans un rapport indépendant. »

VII. — L'Assemblée générale adopta le rapport de gestion des tables de constantes présenté par M. Ch. Marie.

VIII. — L'Union Internationale, au cours de sa première conférence, avait demandé la ratification des conventions internationales signées en octobre 1912, portant création à Paris d'un laboratoire international de Chimie analytique des produits destinés à l'alimentation de l'homme et des animaux. La Conférence de Bruxelles fut heureuse de constater que les démarches faites par la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France* auprès du Gouvernement français ont abouti au vote par le Parlement d'un projet de loi portant approbation : 1° de la convention signée le 16 octobre 1912 pour l'unification de la présentation des résultats d'analyse des matières destinées à l'alimentation de l'homme et des animaux; 2° de la convention signée le 16 octobre 1912 pour la création d'un Bureau international permanent de chimie analytique concernant ces matières.

La Conférence invita le bureau de l'Union à faire connaitre ces résultats à tous les organismes officiels adhérents, afin qu'ils agissent auprès de leur Gouvernement pour obtenir la même ratification par leur pays.

IX. — Le principe de la création de laboratoires nationaux et internationaux pour l'étude des produits céramiques et des combustibles fut décidé, d'après les conclusions suivantes de la Commission, présentées par M. Amé Pictet :

« La Commission préparatoire, chargée des premiers travaux relatifs à la création des laboratoires nationaux et internationaux pour l'étude des produits céramiques et combustibles, a été unanime à demander, en ce qui concerne les combustibles, la création, dans chacun des pays de l'Union, d'un laboratoire national pour l'étude de ces produits.

« Les travaux de ces laboratoires s'étendront tout naturellement à toutes les questions intéressant les combustibles : nature, composition, transformation et utilisation.

« La Commission a été également unanime à préconiser la création de laboratoires d'étude des produits réfractaires. Mais, en raison de la connexité fréquente des questions relatives aux combustibles et de celles qui se rapportent à l'étude des tours industriels, il parait possible et désirable de faire étudier les

questions relatives à la céramique ou aux produits réfractaires par une section spéciale des laboratoires des combustibles.

« On évitera ainsi les difficultés financières, probablement insolubles, auxquelles on se heurterait si l'on voulait créer, pour les produits réfractaires, des laboratoires d'étude distincts. »

X. — Aucune décision n'intervint, par contre, sur la question du brevet international. La Commission chargée de son étude fut confirmée dans ses fonctions jusqu'à la prochaine conférence.

En se séparant elle vota cet ordre du jour :

« La Commission du brevet international est unanime à estimer qu'il est du plus grand intérêt d'obtenir la création d'un brevet international. Elle estime aussi que l'Union doit prendre l'initiative de provoquer la réunion d'une conférence chargée de sa réalisation. »

XI. — Le problème de l'hygiène du travail dans l'industrie chimique fut étudié de très près par une Commission spéciale, dont les conclusions furent présentées par M. Garelli :

« La Commission émet le vœu que l'on donne, dans les cours d'enseignement des écoles supérieures, aux médecins comme aux chimistes et aux ingénieurs, l'instruction nécessaire pour bien apprécier à leur juste valeur les questions d'hygiène inhérentes à l'industrie en général et à l'industrie chimique en particulier.

« Elle estime qu'un organisme d'information, pour tous les progrès réalisés et à réaliser dans l'hygiène industrielle, serait extrêmement utile pour vulgariser les moyens de protection, aussi bien dans l'intérêt des ouvriers que dans celui du voisinage des usines. La Commission est d'avis que, pour réaliser le plus tôt et avec le moins de frais cette entreprise, on puisse faire appel au concours de la *Revue Internationale d'Hygiène Publique*, qui a été fondée en 1920 par la ligue des Sociétés de la Croix-Rouge à Genève. »

***

Comme on le voit, par l'intérêt et la variété des questions envisagées, par l'importance et la netteté de quelques solutions, par l'esprit de large solidarité internationale dont elle s'est inspirée, la Conférence de Bruxelles, nous n'hésitons pas à l'affirmer, aura fait œuvre vraiment utile et féconde pour le progrès de la Science et de ses applications.

Il fut décidé que la troisième Conférence se réunirait en 1922 dans une ville française. La désignation en sera faite prochaine-

ment par la *Fédération Nationale des Associations de Chimie*, qui est l'organisme français officiellement adhérent à l'*Union*.

Les travaux de la Conférence furent grandement facilités par l'excellence de son organisation, dont la tâche avait été assumée par le professeur Domy-Hérault.

Le Gouvernement belge et divers industriels avaient tenu à s'associer à cette importante manifestation, en invitant les délégués à des réceptions et à des visites d'usines. Nous nous bornerons à mentionner une brillante réception au Ministère des Sciences et des Arts, une visite fort instructive à la grande raffinerie de sucre de Tirlemont, et une inoubliable visite à M. Ernest Solvay dans sa magnifique propriété de la Halpe.

Un grand banquet, auquel assistaient le ministre des Sciences et des Arts et le ministre de l'Industrie, fut offert aux délégués par le Comité national belge de Chimie.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 87. — Sur la préparation du nickel-carbonyle; par MM. E. TASSILLY, H. PÉNAU et E. ROUX.

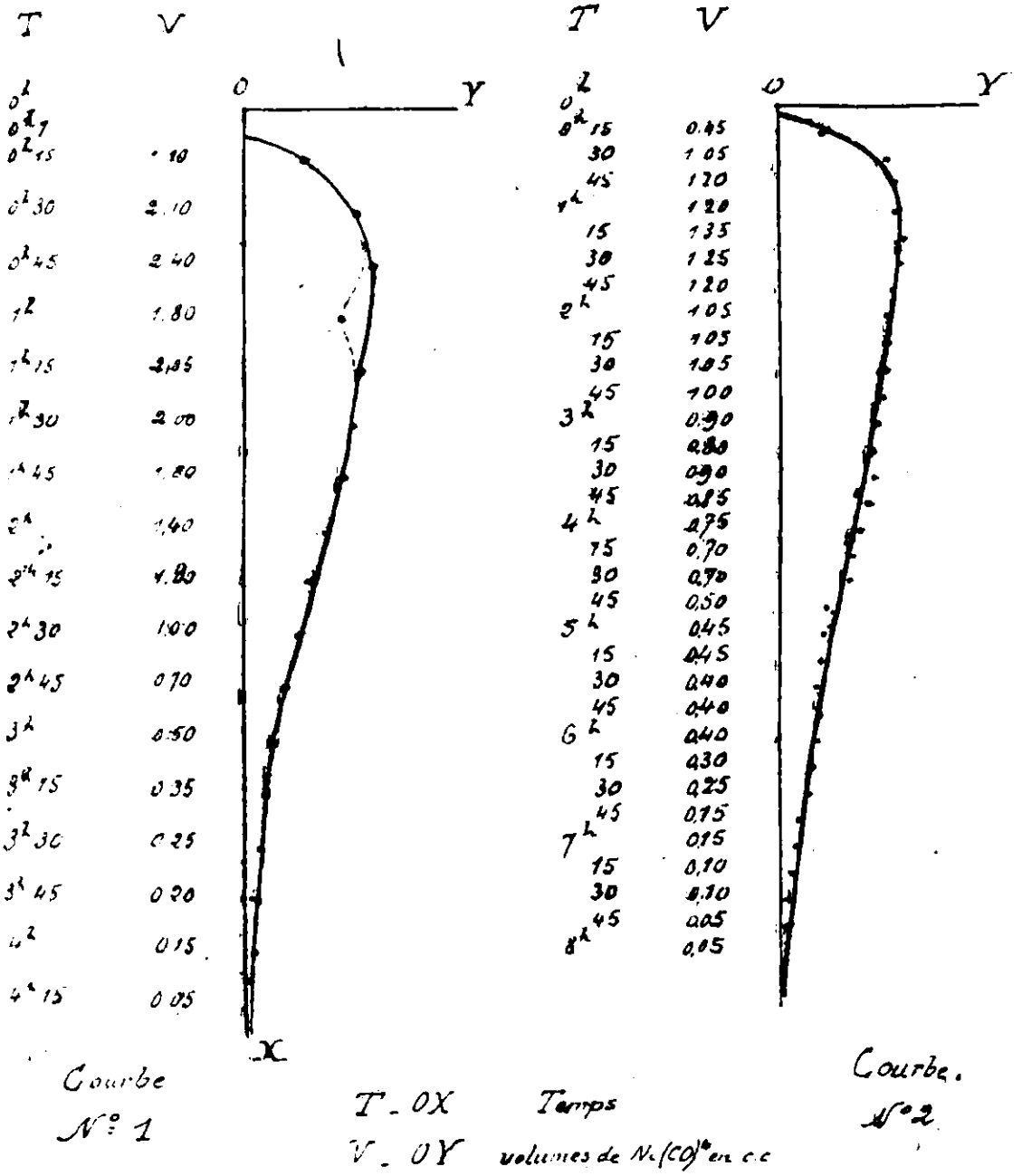
(4.7.1921)

Au cours des travaux exécutés pour les services chimiques de guerre, nous avons été amenés à préparer du nickel-carbonyle. Cette préparation a donné lieu à quelques observations, résumées dans la présente note.

Le nickel-carbonyle s'obtient par action de l'oxyde de carbone sur du nickel provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène (Mond, Langer et Quincke, *Chem. Soc.*, t. 57, p. 749; 1890). On a employé, pour la préparation, du sulfate de nickel cristallisé pur, $SO^4Ni.7H^2O$ que l'on a transformé en oxalate. Celui-ci, convenablement lavé et séché, a fourni par calcination, de l'oxyde qui a été réduit par l'hydrogène à une température voisine de 400°. Pour rendre plus facile l'opération, l'oxyde avait été préalablement réparti sur de la pouzzolane. Le nickel ainsi obtenu a été soumis à un courant d'oxyde de carbone résultant de l'action

de l'acide sulfurique sur l'acide formique ou le formiate de soude.

La température optima de réaction paraît être 45° et on a opéré sous une pression de 3 cm. de mercure environ.



Pour diminuer les pertes par entrainement, il est indispensable de réaliser une très bonne réfrigération.

La vitesse du courant gazeux est un facteur important. On a essayé de déterminer le rendement en fonction du débit. Le résultat de ces essais est exprimé par les courbes ci-jointes.

En partant chaque fois de 50 gr. d'oxyde de nickel, le rendement a été, dans le premier cas, de 26gr,25, dans le second cas de 27gr,20.

Il ne semble donc pas que les variations de régime du débit, dans les limites où l'on s'est placé, présentent une grande importance, puisque les rendements pour des débits de 1 litre de CO en 5 minutes et 1 litre de CO en 10 minutes sont sensiblement équivalents.

Mais si l'on donne au courant gazeux une trop grande vitesse, les résultats ne sont plus comparables par suite de l'entrainement du nickel-carbonyle par l'oxyde de carbone, entraînement contre lequel la réfrigération est impuissante. D'une manière générale, la courbe atteint assez rapidement son maximum puis décroit lentement jusqu'à devenir asymptotique.

Il convient de signaler que presque toutes nos courbes ont présenté un point d'inflexion au voisinage de la première heure. Il est nettement visible sur la courbe n° 1.

Au bout de 4 heures, on peut considérer que pratiquement il ne se produit plus de nickel-carbonyle. Si on soumet le contenu du tube à un courant d'hydrogène à 375°, on lui communique une nouvelle activité, mais le rendement en $Ni(CO)^4$ ne dépasse pas le 1/3 de la quantité obtenue dans l'opération précédente.

Une transformation en oxyde, par chauffage au moufle, suivie de réduction, permet d'obtenir un rendement meilleur, mais inférieur cependant au rendement initial.

En partant de 50 gr. d'oxyde de nickel réparti sur 80 gr. de pouzzolane, les quantités de nickel et d'oxyde de carbone qui entrent en jeu dans la réaction se répartissent de la manière suivante :

	gr	
Oxyde de carbone employé.....	48,30	
Perte de poids du tube de nickel-réduit.....	11,00	
CO à l'état de $Ni(CO)^4$ condensé.....	17,89	$Ni(CO)^4$
Ni — —	9,30	27,19
CO à l'état de $Ni(CO)^4$ non condensé..... / CO n'étant pas entré en réaction	30,41	
Ni à l'état de $Ni(CO)^4$ non condensé.....	1,70	

Dans cette expérience, la colonne de matière active n'avait que 60 cm. de longueur.

Ainsi donc, dans les conditions où nous nous sommes placés, on constate que :

1° Sur 11 gr. de nickel transformé en nickel-carbonyle, on en retrouve seulement 9gr,30 dans le produit condensé ;

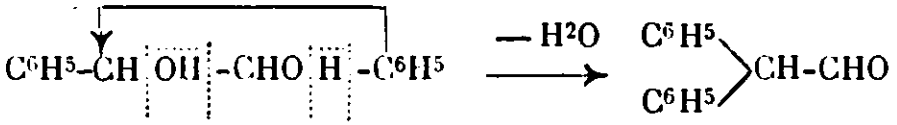
2° Sur 48gr,30 de CO employé, il n'y a que 17gr,89 qui concourent à la formation du nickel-carbonyle recueilli;

3° Le coefficient d'utilisation est pour le mélal de 84 0/0, pour le gaz de 87 0/0.

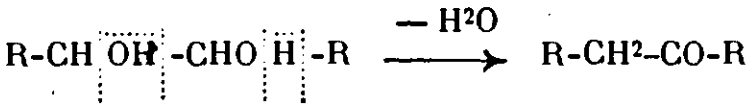
N° 88. — Sur les transpositions moléculaires dans la série des alcoylhydrobenzoïnes et des α-glycols analogues; par Mlle Jeanne LÉVY.

(28.7.1921)

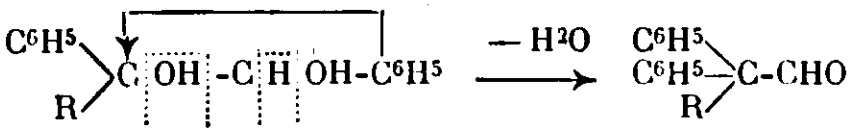
La *transposition hydrobenzoïnique* consiste dans la transformation de l'hydrobenzoïne, glycol bisecondaire qui appartient au type diphényléthane symétrique, en aldéhyde diphénylacétique qui appartient au type diphényléthane dissymétrique.



Cette réaction qui s'effectue sous l'influence des agents déshydratants ne donne, dans le cas des glycols aliphatiques de même structure, que la cétone correspondante, sans transposition.



L'étude de la déshydratation des α-glycols secondaires tertiaires, homologues alcoylés de l'hydrobenzoïne, a conduit MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) à des résultats analogues à ceux fournis par l'hydrobenzoïne.



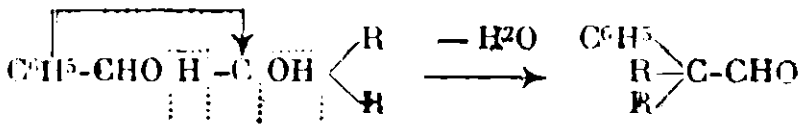
Il apparaît donc clairement que dans ces réactions, c'est l'oxhydryle tertiaire qui a été éliminé, et que l'oxygène persistant est bien celui de la fonction alcool secondaire. Il n'y a donc pas eu élimination de l'oxhydryle sur cette fonction alcool secondaire, suivant le mode de dissociation éthylidénique considéré par M. Tiffeneau (2) comme la cause de la migration dans la transposition rétropinacolique.

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *Ann. de Chim. et de Phys.* (8), t. **16**, p. 237-257.

(2) Tiffeneau, *Rev. G. des Sc.*, 1907, t. **18**, p. 583-594. — *Les Récents Progrès de la Chimie* (3), p. 181-220.

Tandis que toutes ces réactions transpositrices se rattachent au même type hydrobenzoïne, on constate qu'il est possible de réaliser des transpositions analogues avec des glycols secondaires-tertiaires d'un type un peu différent, pourvu que ces glycols possèdent toujours un groupement C^6H^5 au voisinage de la fonction alcool secondaire.

C'est ainsi, qu'avec les phénylglycols dialcoylés du type ci-dessous, MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) ont obtenu les mêmes phénomènes transpositeurs.

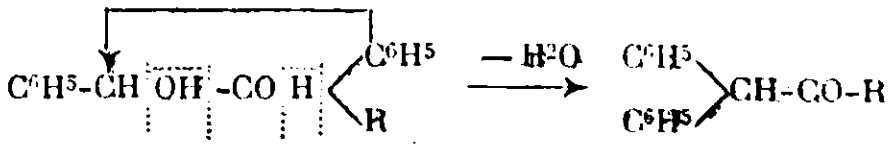


Il résulte nettement de ces faits que c'est seulement la portion C^6H^5-CHOH- commune aux alcoylhydrobenzoïnes et aux alcools ci-dessus, qui est tout à la fois le point de départ et la condition nécessaire du phénomène migrateur.

Aussi peut-on, comme le propose M. Tiffeneau, appeler cette transposition *semi-hydrobenzoïnique*.

Ce premier point étant acquis, nous allons voir que l'autre portion de la molécule de ces glycols, peut également donner lieu à des migrations carbonées qui ne seront pas toujours nécessairement phényliques.

Une étude plus approfondie des modes de déshydratation acide des alcoylhydrobenzoïnes a en effet fourni à M. Orékhoff (2) soit seul, soit en commun avec M. Tiffeneau (3), des résultats inattendus. L'acide sulfurique concentré transforme ces glycols en cétones (4) et non en aldéhydes, par suite d'une migration qui est toujours phénylique, mais qui, cette fois, se produit avec l'autre radical phényle.



Ainsi, ce n'est plus seulement la partie C^6H^5-CHOH- qui est susceptible d'être l'origine du phénomène de transposition.

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*, p. 247-251.

(2) Orékhoff, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1919, t. 25, p. 188.

(3) Tiffeneau et Orékhoff, *C. R.*, 1920, t. 171, p. 401.

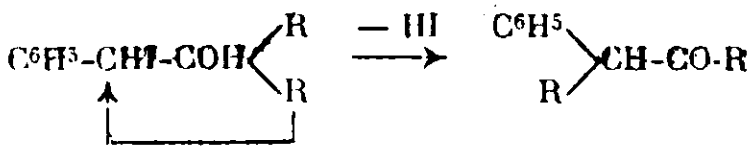
(4) Il se forme le plus souvent dans ce cas deux cétones : l'alcoyldesoxybenzoïne et une cétone transposée.

mais aussi, pour des conditions un peu différentes, la partie $-COH<^{C^6H^5}_{R}$. Pour cela, il a fallu que l'oxhydryle de la fonction alcool secondaire, généralement plus stable, s'élimine et laisse persister l'oxygène de la fonction tertiaire. C'est là une constatation nouvelle qui ne laisse pas d'être troublante et qui mérite un examen plus approfondi.

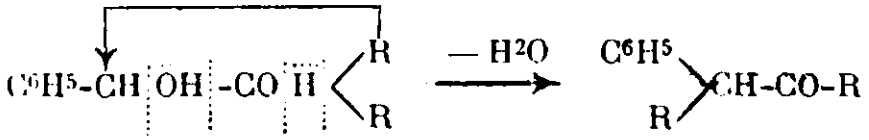
Aussi, sans chercher pour l'instant à savoir pourquoi, sous l'influence de tel ou tel réactif, c'est l'oxygène de l'oxhydryle secondaire ou tertiaire qui persiste, nous pouvons constater que, lorsque c'est celui de l'oxhydryle tertiaire, la portion de la molécule contenant cet oxhydryle $-COH<^{C^6H^5}_{R}$ se trouve exactement dans la situation d'une pinacone, et, la transposition s'effectue suivant les mêmes règles que pour les pinacones. Ce serait ici une transposition *semi-pinacolique*.

S'il en est bien ainsi, cette transposition devrait pouvoir se produire avec des glycols ne possédant plus de C^6H^5 du côté migrateur, puisque les pinacones aliphatiques se transposent aussi inéluctablement que les aromatiques.

Déjà MM. Tiffeneau et Orékhoff (1) avaient constaté qu'il en est bien ainsi avec les iodhydrines correspondant à ces glycols, lorsque dans celles-ci, l'iode est fixé sur le carbone secondaire. Dans ce cas, en effet, l'azotate d'argent élimine l'iode et laisse libre l'oxhydryle tertiaire :



J'ai pu de mon côté arriver à un résultat analogue, non plus avec les iodhydrines de ce type, mais avec les glycols eux-mêmes. En opérant avec l'acide sulfurique concentré, c'est-à-dire, en me plaçant dans des conditions différentes de celles qui avaient donné à MM. Tiffeneau et Dorlencourt (2) la migration phénylique, j'ai obtenu la transposition suivante (3) :

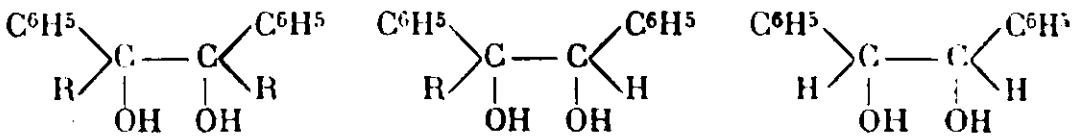


(1) Tiffeneau et Orékhoff, *C. R.*, 14 février 1921, t. 172, p. 387.
(2) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*, p. 248.
(3) Mlle Lévy, *Bull. Soc. Chim.* 1921 (4), t. 27, p. 820.

On voit que cette transposition n'est plus phénylique puisque c'est un radical aliphatique qui émigre. Elle se rattache à la transposition pinacolique. En effet, la portion de la molécule où a lieu le phénomène transpositeur a la structure d'une moitié de pinacone $-COH<^{R}_{R}$.

Dès lors, on peut également se demander, si la migration phénylique observée dans l'autre portion des alcoylhydrobenzoïnes C^6H^5-CHOH- ne se rattache pas, elle aussi, à la transposition pinacolique. M. Tiffeneau (1) estime qu'il en est bien ainsi et que toutes ces transpositions, même celle de l'hydrobenzoïne, se rattachent à la transposition pinacolique.

On peut, en effet, formuler tous ces glycols de la façon suivante :



Pinacone. Alcoylhydrobenzoïne. Hydrobenzoïne.

On voit que ces schémas ne diffèrent entre eux que par le remplacement d'un ou de deux radicaux R par H. Or, ce qui, à première vue, caractérise la transposition des pinacones à savoir la *nécessité structurale* du phénomène transpositeur, se retrouve aussi inévitablement pour l'hydrobenzoïne et ses dérivés alcoylés, car, dans les deux cas, les deux substituants en présence sont C^6H^5 et H, et le phényle émigre toujours de préférence à l'hydrogène (2).

Aussi, le rattachement de toutes ces transpositions aux transpositions pinacoliques apparait-il des plus logiques.

Il ne resterait plus maintenant qu'une dernière question à résoudre. Pourquoi, suivant le réactif employé, est-ce tantôt l'oxhydryle tertiaire, tantôt l'oxhydryle secondaire qui s'élimine, alors que, *à priori*, ce devrait toujours être normalement l'oxhydryle tertiaire dont la capacité de saturation est plus faible ?

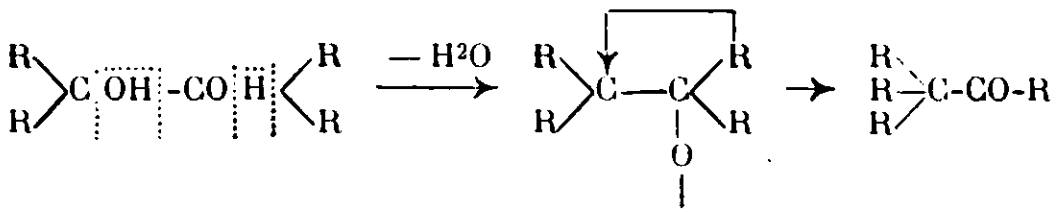
Cette question est trop complexe pour pouvoir être résolue séparément ; elle est liée en effet à un problème, plus ardu encore, celui du mécanisme de la réaction.

(1) Tiffeneau, *C. R.*, 14 février 1921, t. 172, p. 387.

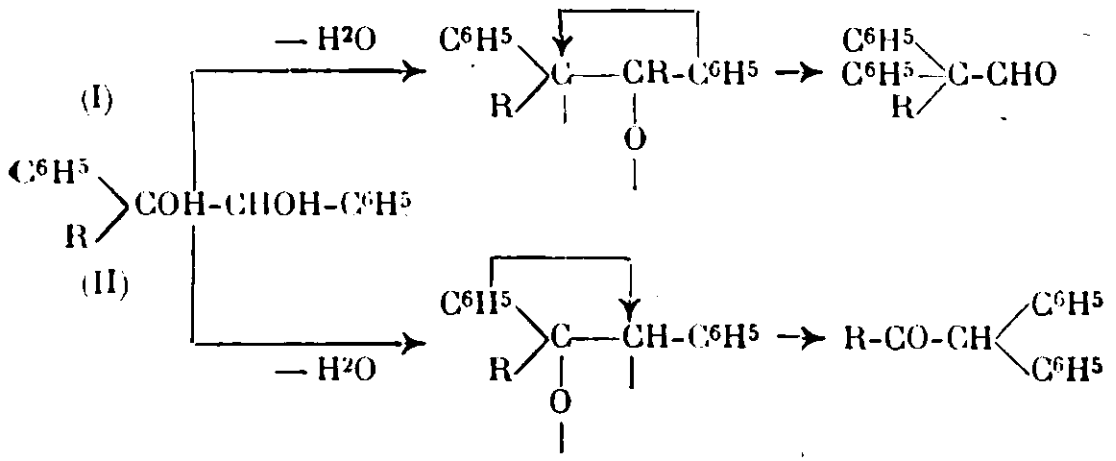
(2) Il n'en serait pas de même si le groupement phényle était remplacé par un substituant aliphatique, car dans ce cas l'hydrogène l'emporterait sur ce substituant et il n'y aurait pas transposition.

Je ne m'attarderai pas à rappeler ici les diverses hypothèses qui ont été proposées pour la transposition pinacolique et qui peuvent s'appliquer aux transpositions hydrobenzoïniques et semi-hydrobenzoïniques : triméthylénisation, tétraméthylénisation, échange préalable à la déshydratation. Toutes ces hypothèses ont été reconnues insoutenables et doivent être définitivement écartées.

La seule formule qui schématise parfaitement la transposition pinacolique et qui en explique le mieux le mécanisme est la suivante (1) :



Appliqués aux deux cas des transpositions des alcoylhydrobenzoïnes, ces schémas se formulent comme suit :



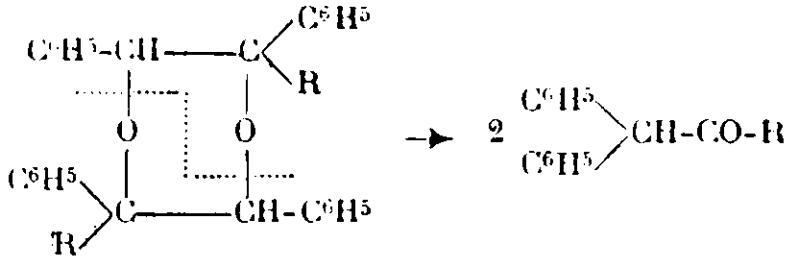
Faut-il admettre que ces deux formes intermédiaires, dérivent directement du même glycol par élimination, dans un cas, de l'oxhydryle tertiaire, dans l'autre, de l'oxhydryle secondaire? C'est l'hypothèse qu'avaient faite MM. Tiffeneau et Orékhoff (2).

Il semble cependant difficile, même en tenant compte de la nature différente des réactifs employés, d'admettre cette hypothèse. On peut supposer que, seule, la structure I dérive directement du glycol, par élimination directe de l'oxhydryle tertiaire (phénomène normal et qui correspond à tous les faits connus) ; l'autre dériverait d'un composé intermédiaire, oxyde d'éthylène ou oxyde diéthylé-

(1) Tiffeneau, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 686. — *Rev. G. des Sc.*, 1907, t. **18**, p. 589.

(2) Tiffeneau et Orékhoff, *C. R.*, t. **171**, p. 400.

nique, qui subirait immédiatement une rupture de l'oxygène pontal :



(III)

Remarquons toutefois, qu'ici encore, il faudrait admettre que la rupture a eu lieu du côté où l'oxygène devrait posséder la plus grande capacité de saturation. A première vue, cette hypothèse ne paraît donc pas plus vraisemblable que la première, d'autant que la rupture de la plupart des oxydes d'éthylène s'effectue du côté où l'oxygène a le moins d'affinité, c'est-à-dire dans sa liaison avec le carbone le plus substitué.

On peut cependant faire observer que MM. Fourneau et Tiffeneau (1), pour quelques oxydes éthyléniques, ont obtenu la rupture de l'oxygène du côté du carbone le moins substitué :

$$R\text{-}\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH\text{-}CH^2} + BrMgR' = R\text{-}CHOH\text{-}CH^2R'$$

De mon côté, j'ai pu isomériser suivant le schéma III les oxydes diéthyléniques correspondant au diméthylphénylglycol et à l'éthyldiphénylglycol, ainsi que l'oxyde de diméthylstyrolène.

Ces quelques faits montrent que l'hypothèse d'un oxyde comme composé intermédiaire ne saurait être formellement exclue, puisque nous possédons quelques exemples d'oxydes où la rupture de l'oxygène s'effectue du côté du carbone le moins substitué.

En résumé, on pourrait admettre que la déshydratation des α-glycols aromatiques trisubstitués, par l'acide sulfurique dilué, est une réaction monomoléculaire, sans formation de produit intermédiaire, ce qui est d'accord avec les conclusions de Montagne et Meerburg (2).

Par contre, la déshydratation des mêmes glycols par l'acide sulfurique concentré ou, dans certains cas, par l'anhydride phosphorique, serait, tout au moins pour la partie de la réaction qui s'accompagne de transposition, une réaction bimoléculaire com-

(1) Fourneau et Tiffeneau, *C. R.*, 19 août 1907, t. **145**, p. 436.

(2) Montagne et Meerburg, *Rec. tr. chim.*, 1905, t. **24**, p. 131; 1908, t. **28**, p. 267-272.

portant la formation intermédiaire d'oxydes diéthyléniques. Ces produits, par rupture directe ou par rupture consécutive à l'addition du réactif, se transformeraient en cétones transposées.

De fait, il m'a été possible, dans l'emploi de certains réactifs, d'isoler ces oxydes diéthyléniques et de constater qu'ils se transforment comme il est indiqué ci-dessus (1).

Sans doute, ces oxydes diéthyléniques peuvent également se former par action des acides dilués sur les glycols, réaction qui conduit comme je l'ai montré à des aldéhydes et non à des cétones. Mais, précisément, sous l'influence des acides dilués, les oxydes diéthyléniques ne se transforment pas. Ils ne peuvent donc pas constituer un produit intermédiaire de la première série de réactions. C'est seulement, dans la seconde série où l'emploi d'un acide plus concentré les isomérise avec transposition semi-pinacolique, qu'on peut les considérer comme des produits intermédiaires.

Partie expérimentale.

I. — Méthylhydrobenzoïne.

Diphényl-1.2-propanediol-1.2. — Méthyldiphénylglycol.

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{cases} C^6H^5 \\ CH^3 \end{cases}$$

La méthylhydrobenzoïne a été obtenue (1) par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la benzoïne :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + IMgCH^3 \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>COH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$$

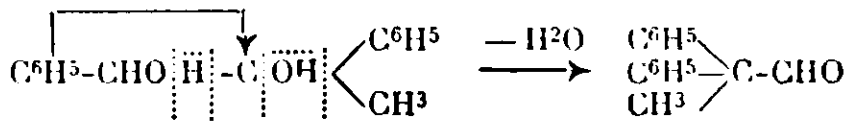
Les différents agents acides dont j'ai étudié l'action sur ce glycol sont : l'acide oxalique à 50 0/0, l'acide sulfurique à 66° B., à 49° B. et l'anhydride phosphorique. Ces deux derniers ont fourni exclusivement l'oxyde diéthylénique (2).

Avec l'acide oxalique à 50 0/0 il s'est formé, par *migration phénylique*, du diphénylpropanal comme l'avaient déjà obtenu

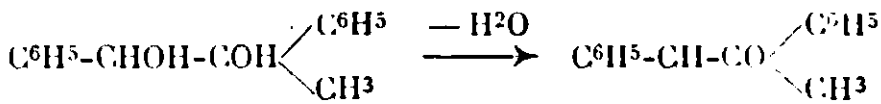
(1) Il est difficile d'admettre une hydratation de ces oxydes régénérants préalablement les glycols, car l'expérience est faite en l'absence d'eau et ces oxydes sont stables vis-à-vis d'un acide moins concentré : 49° B.

(2) Les oxydes diéthyléniques de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne ont déjà été préparés au moyen de l'anhydride phosphorique par M. Auwers, *D. Ch. G.*, t. **24**, p. 1782.

MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1) par action de l'acide sulfurique au 1/5 :



Quant à l'acide sulfurique concentré à 66° B. il avait déjà fourni à MM. Tiffeneau et Orékhoff (2) la méthyldésoxybenzoïne :



Ces résultats ont été entièrement confirmés par mes recherches.

Action de l'acide oxalique à 50 0/0 (migration phénylique).

10 gr. de méthylhydrobenzoïne chauffés pendant 5 h. à l'ébullition avec 100 cc. d'acide oxalique à 50 0/0 se transforment en un produit huileux, qui, isolé par épuisement à l'éther et évaporation du solvant, distille à 192-193° sous 25 mm. et a été identifié, par sa semicarbazone F. 192°, avec le diphénylpropanal déjà décrit. Le rendement de cette opération est d'environ 70 0/0.

Action de l'acide sulfurique à 66° B. (Pas de transposition).

25 gr. de glycol finement pulvérisé sont introduits par petites fractions de 1 gr. dans 200 cc. d'acide sulfurique concentré maintenu dans la glace. Le glycol se dissout dans l'acide en donnant une coloration violette caractéristique. Après 1 h. 1/2 de contact, on verse la solution dans 2 litres d'eau. La coloration violette disparait. La solution refroidie est épuisée à l'éther. La solution éthérée abandonne par évaporation des cristaux de méthyldésoxybenzoïne, qui, purifiés dans l'alcool, fondent à 58°.

La semicarbazone de cette cétone fond à 215°, elle est très soluble dans l'alcool.

Action de l'acide sulfurique à 49° B. (d = 1,51). (Formation d'oxyde diéthylénique).

20 gr. de glycol sont introduits par petites fractions dans 200 cc. d'acide sulfurique à 49° B. L'acide s'échauffe peu. Le glycol se prend en une masse brunâtre. Le contact est prolongé pendant

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*, p. 252.
(2) Tiffeneau et Orékhoff, *loc. cit*, t. 171, p. 400.

une heure et demie. On verse le tout dans l'eau. La masse résineuse séparée, est lavée à l'alcool dans lequel elle est très peu soluble. Le produit, purifié par cristallisation dans le benzène fond à 169°. C'est l'oxyde diéthylénique correspondant au glycol. (Rendement : 60 0/0).

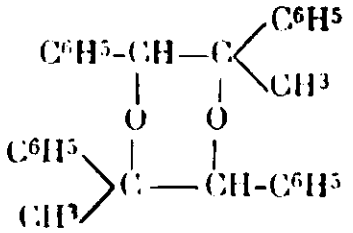
Analyse. — Subst., 0gr,13575; CO^2, 0gr,42725; H^2O, 0gr,0785. — Trouvé : C 0/0, 85.83; H 0/0, 6.42. — Calculé pour $C^{18}H^{14}O$: C 0/0, 86.19; H 0/0, 6.66:
Cryoscopie. — Subst., 0gr,253; benzène, 8gr,072; abaissement de température, 0°,37. — Trouvé : P.M. 415. — Calculé pour $(C^{13}H^{14}O)^2$: 42).

Action de l'anhydride phosphorique. (Formation d'oxyde diéthylénique).

Cette réaction a déjà été effectuée par MM. Tiffeneau et Dorlencourt (1). Le produit fusible à 163°, distillant à 198 200° sous 15 mm., auquel ils attribuaient la formule $C^{30}H^{24}$, sans doute par suite d'une erreur d'analyse, a été identifié avec l'oxyde diéthylénique correspondant à la méthylhydrobenzoïne.

15 gr. de glycol finement pulvérisé sont ajoutés peu à peu à 10 gr. d'anhydride phosphorique et à 50 gr. de benzène. L'échauffement de la solution provoque l'ébullition du benzène. La solution est continuellement agitée. Après une demi-heure de contact, le tout se prend en une masse cristalline. On ajoute quelques centimètres cubes d'eau, puis on épuise au benzène. Après distillation du solvant, des cristaux apparaissent qui, après une nouvelle cristallisation, dans le benzène fondent à 169° et sont identiques avec le produit obtenu par action de l'acide sulfurique à 49° B sur le glycol.

II. — Oxyde diéthylénique correspondant à la méthylhydrobenzoïne.



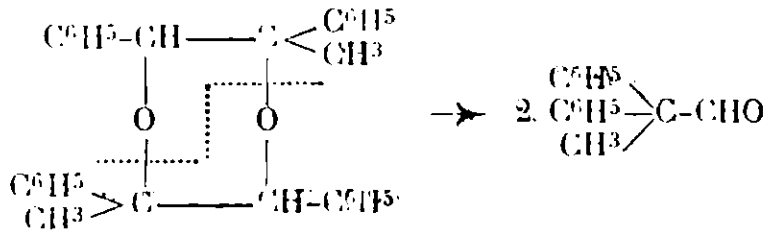
Cet oxyde que j'ai isolé, dans les réactions précédentes fond à 169°-170°. Il distille sans décomposition dans le vide vers 200°-210° sous 17 mm. (2).

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *Loc. cit.*, p. 253.
(2) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*, p. 253.

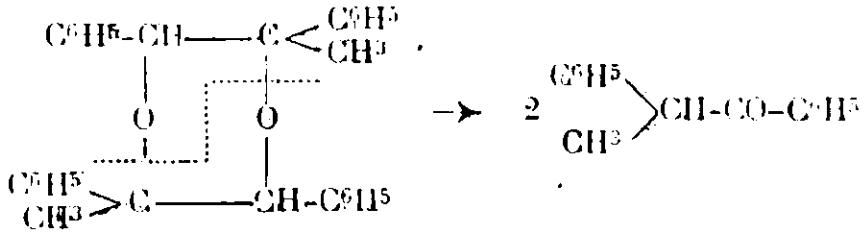
Il est très soluble dans l'alcool à 96°, moins soluble dans le benzène.

J'ai étudié l'isomérisation de cet oxyde soit par la distillation en présence d'acide sulfurique, soit par action d'acide sulfurique à 66° B.

La distillation en présence d'une trace d'acide sulfurique fournit le diphénylpropanal, par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbone le plus substitué et migration du phényle :



Par contre, l'acide concentré conduit à la méthyldésoxybenzoïne, sans transposition ; cet acide se comporte donc ici comme avec la méthylhydrobenzoïne elle-même.



Quant à l'acide sulfurique au 1/5, il est sans action sur cet oxyde diéthylénique. Voici les détails opératoires de ces réactions.

Distillation en présence de trace d'acide sulfurique.
(Isomérisation avec migration phénylique).

5 gr. d'oxyde distillés à la pression ordinaire avec une trace d'acide sulfurique se transforment en une huile qui est isolée par épuisement à l'éther. Traitée par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales, elle fournit un précipité fusible à 192°, qui a été identifié avec la semicarbazone du diphénylpropanal. Le rendement de cette réaction ne dépasse pas 50 0/0.

Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.
(Isomérisation sans transposition).

5 gr. d'oxyde, ajoutés par petites fractions finement pulvérisées à 100 cc. d'acide sulfurique concentré s'y dissolvent en lui donnant

la coloration violette, obtenue dans une réaction analogue avec le glycol. La solution est versée dans l'eau, épuisée à l'éther, séchée sur du sulfate de soude anhydre. Le résidu (4 gr.), obtenu après distillation du solvant, est dissous dans l'alcool à 80° dans lequel cristallisent de fines aiguilles. Ce produit fond à 58° et a été identifié avec la méthyldésoxybenzoïne (semicarbazone F. 215°).

Action de l'acide sulfurique au 1/5. (L'oxyde n'est pas attaqué).

On chauffe à l'ébullition 5 gr. de cet oxyde avec 100 cc. d'acide sulfurique au 1/5. Après 4 heures de chauffage, on isole par épuisement à l'éther les 5 gr. d'oxyde non attaqué.

III. — Ethylhydrobenzoïne.

Diphényl-1.2-butanediol-1.2- Ethyldiphénylglycol.

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{cases}C^6H^5\\C^2H^5\end{cases}$$

Ce glycol s'obtient (1) par action de l'iodure d'éthylmagnésium sur la benzoïne :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + C^2H^5MgI \rightarrow C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH\begin{cases}C^6H^5\\C^2H^5\end{cases}$$

Les différents agents acides dont j'ai étudié l'action sur ce glycol sont : l'acide oxalique à 50 0/0, l'acide sulfurique à 49° B. et l'anhydride phosphorique; ces deux derniers donnent uniquement l'oxyde diéthylénique.

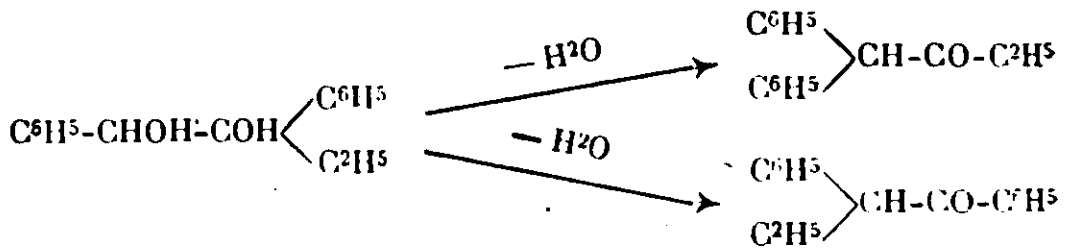
Avec l'acide oxalique à 50 0/0, on obtient par migration phénylique, le diphénylbutanal déjà préparé par MM. Tiffeneau et Dorlencourt (2) au moyen de l'acide sulfurique au 1/5 :

$$C^6H^5\text{-}CHO\ H\text{-}C\ OH\begin{cases}C^6H^5\\C^2H^5\end{cases} \xrightarrow{-H^2O} \begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CHO$$

Quant à l'acide sulfurique concentré à 66° B, il avait fourni à MM. Tiffeneau et Orékhoff (3) les deux cétones possibles l'éthyldé-

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *Loc. cit.*, p. 256.
(2) Tiffeneau et Dorlencourt, *Loc. cit.*, p. 257.
(3) Tiffeneau et Orekhoff, *Loc. cit.*, p. 401.

soxybenzoïne et la diphénylbutanone :



Action de l'acide oxalique à 50 0/0. (Migration phénylique).

On chauffe pendant 5 heures à l'ébullition 10 gr. d'éthylhydrobenzoïne et 100 cc. d'acide oxalique à 50 0/0. On isole 8 gr. de produit brut que l'on rectifie dans le vide. La majorité du produit distille à 190°-195° sous 17 mm. et donne une semicarbazone fusible à 175°, ce qui a permis de l'identifier avec le diphénylbutanal.

Action de l'acide sulfurique à 49° B. (d = 1,51). (Formation d'oxyde diéthylénique).

10 gr. de glycol sont introduits par petites fractions dans 100 cc. d'acide sulfurique à 49° B. Le glycol se prend en masse et brunit rapidement. Après une heure de contact, on verse la solution dans de l'eau glacée et l'on sépare la masse résineuse par essorage. Ce produit est dissous dans l'alcool bouillant qui laisse cristalliser 6 gr. d'oxyde diéthylénique, fusible à 136°-137°.

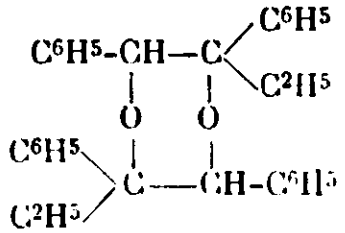
Analyse. — Subst., 0gr,156; CO^2, 0gr,491; H^2O, 0gr,0996, — Trouvé : C 0/0, 85.83; H 0/0, 7.09. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O$: C 0/0, 85.71; H 0/0, 7.14.

Cryoscopie. — Subst., 0gr,562; benzène, 11gr,168; abaissement de température, 0°,56. — Trouvé : P. M. 442. — Calculé pour $(C^{16}H^{16}O)^2$: 444.

Action de l'anhydride phosphorique. (Formation d'oxyde diéthylénique).

9 gr. de glycol sont ajoutés peu à peu à 4gr,7 d'anhydride phosphorique et 25 cc. de benzène. Après une demi-heure de contact pendant laquelle on agite constamment, le tout se prend en une masse cristalline. On ajoute un peu d'eau et l'on épuise au benzène. Le solvant séché est évaporé. L'huile résiduelle est dissoute dans l'alcool. Par refroidissement, il apparaît une abondante cristallisation. Ces cristaux recueillis et séchés fondent à 136°-137°. Le rendement est de 45 0/0. Ce produit est identique avec celui qui est obtenu par action de l'acide sulfurique à 49° B. sur l'éthylhydrobenzoïne.

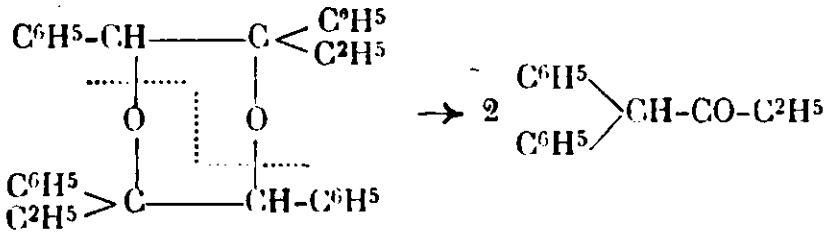
IV. — Oxyde diéthylénique correspondant à l'éthylhydrobenzoïne.



J'ai obtenu cet oxyde dans l'action de P^2O^5 et de SO^4H^2 à 49° B sur l'éthylhydrobenzoïne; il fond à 136°-137°. Il est peu soluble dans l'alcool à 96°, plus solublè dans le benzène.

J'ai étudié l'isomérisation de ce produit soit en le distillant à la pression ordinaire, avec ou sans acide sulfurique, soit par action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.

Dans tous les cas, j'ai obtenu la diphénylbutanone, par rupture de la liaison de l'oxygène avec le carbone le moins substitué et migration du phényle appartenant au carbone le plus substitué. Il y a donc dans ce cas transposition semi-pinacolique :



Avec l'acide sulfurique au 1/5, je n'ai pas réussi à transformer cet oxyde, même après plusieurs heures de chauffage à l'ébullition.

Distillation à la pression ordinaire.
(Isomérisation avec migration phénylique).

On distille cet oxyde à la pression ordinaire; il passe entre 280°-299° une huile qui, dissoute dans l'alcool et traitée par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales, fournit avec un mauvais rendement une semicarbazone (F. 193°-194°) qui a été identifiée avec la semicarbazone de la diphénylbutanone.

Distillation en présence de trace d'acide sulfurique.
(Isomérisation avec migration phénylique).

On distille à la pression ordinaire avec un peu de ponce sulfurique 5 gr. d'oxyde. L'huile distillée (3 gr.) isolée par épuisement

à l'éther est identifiée par sa semicarbazone (F. 193°-194°) avec la diphénylbutanone.

Action de l'acide sulfurique concentré à 66° B.
(Isomérisation avec migration phénylique).

5 gr. d'oxyde sont dissous dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré à 66° B. Ils colorent l'acide en rouge comme le fait aussi le glycol correspondant. La solution après quelques heures de contact est versée dans l'eau, épuisée à l'éther. Le résidu obtenu après distillation du solvant est identifié avec la diphénylbutanone (Semicarbazone F. 193°-194°). Le rendement de cette réaction est de 50 0/0.

Action de l'acide sulfurique au 1/5. (L'oxyde n'est pas attaqué).

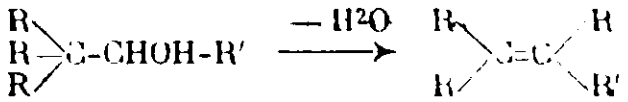
5 gr. d'oxyde sont chauffés pendant 4 heures avec 100 cc. d'acide sulfurique au 1/5. Le produit isolé est constitué par l'oxyde non attaqué.

(Hôpital Boucicaut : Laboratoire de M. Tiffeneau).

N° 89. — Sur quelques transpositions rétropinacoliques et sur le mécanisme de ces transpositions; par Mlle Jeanne LÉVY.

(28.7.1921).

Les alcools primaires et secondaires trisubstitués appartenant au type $R^3 \equiv C\text{-}CH^2OH$ et $R^3 \equiv C\text{-}CHOH\text{-}R$ se déshydratent avec migration de l'un des trois radicaux substituants et passage à un type symétrique ou moins dissymétrique.



C'est la transposition dite rétropinacolique.

Pour expliquer le mécanisme de cette transposition, de nombreuses interprétations ont été proposées.

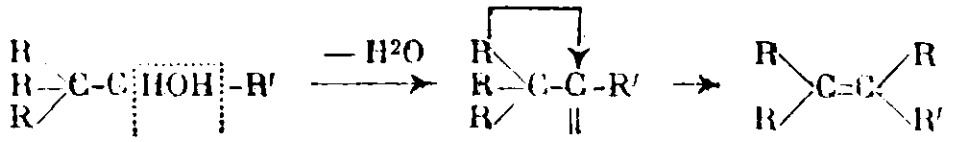
On a tout d'abord admis que l'élimination d'eau pouvait avoir lieu entre l'oxhydryle alcoolique et l'hydrogène du radical migrateur avec formation d'un anneau triméthylénique (1) qui s'ouvrirait aussitôt dans une nouvelle position. Cette hypothèse a dû

(1) Couturier, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 26, p. 491 (1891).
Klinger et Lonnes, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 2158.

être abandonnée parce que certains radicaux migrateurs ne possèdent pas l'hydrogène disponible (migration d'un carboxyle éthériflé, Blaise et Courtot) ou ne le possèdent pas dans la position où s'effectue la migration (migration des radicaux aromatiques).

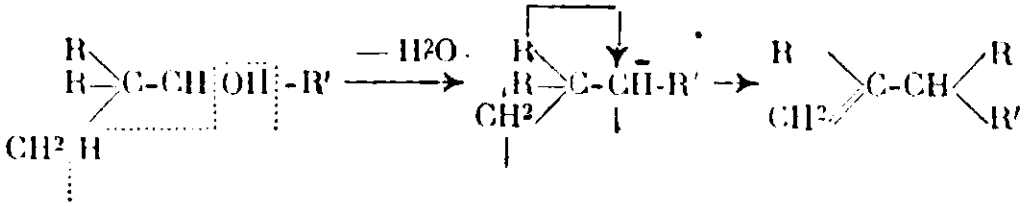
Certains auteurs ont supposé qu'il y aurait avant la déshydratation, un échange entre le radical migrateur et l'hydrogène de la fonction alcoolique (1). Il ne semble pas que cette manière de voir, que rien ne justifie, ait prévalu.

L'hypothèse la plus simple a été proposée par M. Tiffeneau (2); elle consiste dans l'élimination de l'eau sur le même atome de carbone par une sorte de dissociation éthylidénique analogue à celles qui ont été étudiées par Nef dans d'autres réactions :

(I) 

Toutefois cette hypothèse ne peut pas s'appliquer aux alcools tertiaires polysubstitués. Or, l'étude de la déshydratation de ces alcools a montré que les uns se transforment en dérivés triméthyléniques (Mme Ramart-Lucas) (3), les autres subissent une transposition que l'on ne peut expliquer à première vue que par une triméthylénisation (Kishner) (4), (Ruszicka) (5).

M. Tiffeneau a alors envisagé une nouvelle interprétation (6). Revenant à une hypothèse déjà formulée par lui en 1907 (7), il a supposé que l'élimination de H^2O pouvait, dans certains cas, avoir lieu entre l'oxhydryle alcoolique et l'hydrogène d'un radical autre que le radical migrateur.

(II) 

On voit que dans cette hypothèse, le carbure obtenu devrait

(1) Zelinsky et Zelikof, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3249. — A. Werner et A. Grob, *D. ch. G.*, 1903, t. **37**, p. 2887.

(2) Tiffeneau, *Rev. G. des sciences*, 1907, t. **1**, p. 583-594. — *Les récents progrès de la Chimie* (3), p. 181-220.

(3) Mme Ramart-Lucas, *Ann. Chim. Phys.* (8), t. **30**, p. 349-432.

(4) Kishner, *Jl Soc. Phys. Chim. Russe*, t. **40**, p. 676 (1908), t. **42**, p. 1211 (1911).

(5) Ruszicka, *Helv. Chim. Acta*, 1918, t. **1**, p. 130.

(6) Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1920, t. **27**, p. 459.

(7) Tiffeneau, *Rev. G. des sciences, loc. cit.*, p. 583-593.

posséder une liaison éthylénique dissymétrique $\begin{matrix} R \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CH\!<\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$ tandis que dans les hypothèses antérieures cette liaison devrait être symétrique.

En fait, dans le cas de l'alcool pinacolique, ou plutôt de son chlorure, on observe sous l'action de divers alcalis la formation de ces deux composés, mais le tétraméthyléthylène est en quantité prépondérante (1).

Par contre dans le cas de la transformation du bornéol en camphène, dont Wagner puis Meerwein (2) ont montré la nature rétropinacolique, c'est le dérivé II qui se forme exclusivement.

Il y avait donc lieu d'étudier systématiquement, les transpositions rétropinacoliques, en vue de préciser la position de la double liaison dans le produit transposé. Toutefois, comme les déplacements de la double liaison sont très fréquents dans ces séries, il convenait de n'employer autant que possible, aucun agent isomérisant. Aussi ai-je, le plus souvent, effectué la déshydratation transpositrice par simple distillation à la pression ordinaire. Dans tous les cas que j'ai étudiés et que je décris dans les pages qui vont suivre, ce sont les dérivés du type I que j'ai obtenus.

Cette étude m'a permis également de préciser un autre point non moins intéressant, celui de l'aptitude migratrice des divers radicaux.

Si nous envisageons un alcool secondaire trisubstitué possédant au moins deux radicaux substituants différents $\begin{matrix} (R)^2 \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CHOH\text{-}R$, il est évident que la transposition peut avoir lieu de deux manières soit par migration du radical R, soit par celle du radical R' avec formation des deux produits suivants :

J'ai pu établir, dans la série rétropinacolique, que le phényle émigre de préférence aux autres radicaux. Ce fait concorde exactement avec ce qui a été observé dans d'autres types de réactions migratrices notamment dans la transposition pinacolique.

En définitive, s'il ne m'a pas été donné de fixer, d'une façon certaine, le mécanisme des transpositions rétropinacoliques, j'ai pu, d'une part, confirmer dans cette série la prédominance migra-

(1) Couturier, *loc. cit*

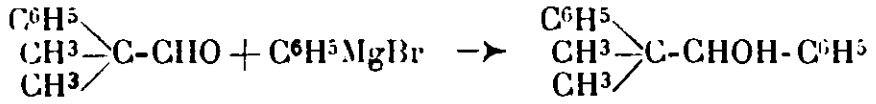
(2) Meerwein, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1656.

trice du phényle sur les autres radicaux, et, d'autre part, établir que ces transpositions peuvent s'accomplir directement par l'action de la chaleur sans l'intervention des agents déshydratants acides.

Partie expérimentale.

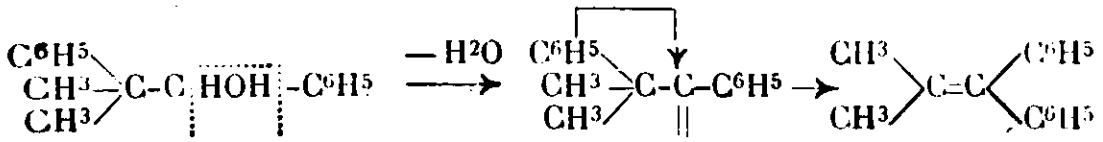
I. — Etude de la déshydratation du méthyl.2. diphényl.2.3.propanol.3.

Le méthyl-2-diphényl-2.3-propanol-3 a été préparé en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur le méthylphénylpropanal (1) :

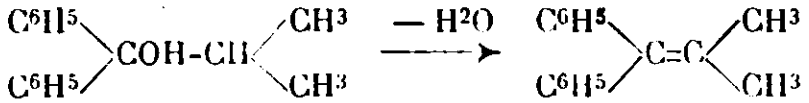


La déshydratation de cet alcool a donné un produit distillant à 280-282° dont le dérivé nitrosé fond à 116°-117°.

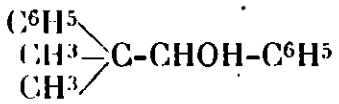
Ce carbure est le méthyl-2-diphényl-1.1-propène-1. formé d'après la réaction transpositrice suivante :



L'identification de ce carbure a été réalisée par comparaison avec le carbure de constitution certaine obtenu par déshydratation du méthyl-2-diphényl-1.1-propanol-1 dont j'ai effectué la synthèse :



1°. — **Méthyl-2-diphényl-2.3-propanol-3.**



Préparation.

19 gr. de méthyl-2-phényl-2-propanal, dissous dans deux fois son volume d'éther sont ajoutés à une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium préparée avec 4gr,8 de magnésium et 32 gr. de bromure de phényle (1 1/2 molécule d'organomagnésien pour 1 molécule d'aldéhyde). La solution est décomposée par la

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*, p. 248.

glace et l'acide sulfurique dilué, puis épuisée par l'éther. La distillation du résidu après l'évaporation de l'éther, a fourni 16 gr. de produit passant entre 185-190° sous 18 mm.

Le méthyl-2-diphényl-2.3-propanol-3 se présente sous forme d'une huile légèrement jaunâtre épaisse de densité à 0° 1,080.

Analyse. — Subst., 0gr,103; CO^2, 0gr,31975; H^2O, 0gr,071. — Trouvé : C 0/0, 84.66; H 0/0, 7.65. — Calculé pour $C^{16}H^{18}O$: C 0/0, 84.95; H 0/0, 7.96.

Phényluréthane.

A un gramme d'alcool dissous dans l'éther de pétrole on ajoute 0gr,5 d'isocyanate de phényle. Après plusieurs cristallisations dans le benzène, on obtient la phényluréthane pure fusible à 137°.

Ether acétique.

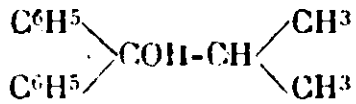
Chauffé six ou sept heures avec un excès d'anhydride acétique le méthyldiphénylpropanol se transforme en un dérivé acétylé fusible à 112°.

Analyse du dérivé acétylé. — Subst., 0gr,178; CO^2, 0gr,520; H^2O, 0gr,128. — Trouvé : C 0/0, 79.66; H 0/0, 7.49. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O^2$: C 0/0, 80; H 0/0, 7.45.

Déshydratation du méthyldiphénylpropanol.

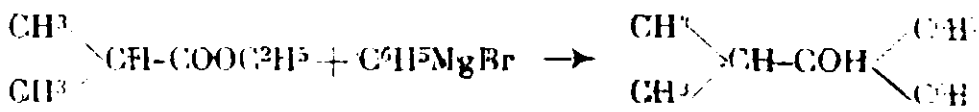
Soit par simple distillation à la pression ordinaire, soit par distillation sous pression réduite, en présence d'un peu de poudre sulfurique, cet alcool se déshydrate en donnant un produit qui distille à 280-282°. C'est un liquide incolore. Son dérivé nitrosé fusible à 116-117°, a été identifié avec le dérivé nitrosé du méthyl-2-diphényl-1.1-propène-1 dont la formation synthétique est décrite ci-après.

2°. — Méthyl-2-diphényl-1.1-propanol-1.



Préparation.

Ce produit est obtenu en condensant le bromure de phénylmagnésium et l'isobutyrate d'éthyle (1).



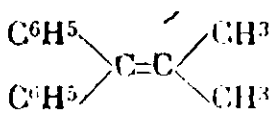
(1) SABATIER et MURAT, *C. R.*, 1916, t. 156, p. 1453.

On fait tomber 11gr,5 d'isobutyrate d'éthyle dissous dans deux fois son volume d'éther, dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium (4 molécules d'organomagnésien pour 1 molécule d'éther). La solution, chauffée pendant 2 heures, est décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. L'éther est évaporé, l'huile résiduelle distille entre 170-175° sous 25 mm. J'ai pu obtenir cet alcool sous forme de cristaux incolores fusibles à 37°.

Déshydratation du méthyl-2-diphényl-1.1-propanol-1.

Ce produit se déshydrate par simple distillation à la pression ordinaire en donnant le méthyl-2-diphényl-1.1-propène-1 ci-dessous décrit.

3° — **Méthyl-2-diphényl-1.1-propène-1.**



C'est un liquide incolore, qui bout à 280-282° sous 775 mm. Sa densité à 0° est 1,010.

Il fixe le brome, décolore le permanganate de potasse et fournit un dérivé nitrosé cristallisé décrit ci-dessous.

Sa constitution qui peut être déduite de son mode de préparation, a été confirmée par son oxydation chromique.

Analyse. — Subst., 0gr,161; CO^2, 0gr,5405; H^2O, 0gr,110. — Trouvé : C 0/0, 91.55; H 0/0, 7.59. — Calculé pour $C^{16}H^{16}$: C 0/0, 92.30; H 0/0, 7.69.

Dérivé nitrosé.

A un gramme de carbure dissous dans son poids de nitrite d'amyle fraichement distillé et maintenu à — 10°—0°, on ajoute goutte à goutte de l'acide nitrique fumant, en ayant soin d'agiter constamment, afin d'éviter un trop fort échauffement d'une partie de la solution. Lorsque la solution est fortement acide, on laisse reposer quelques minutes et par agitation une abondante cristallisation apparaît. Ces cristaux lavés à l'eau, séchés, sont recristallisés dans l'alcool. Ainsi purifiés, ils fondent sans décomposition à 116-117°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1365; volume 16cc,4; T : 21°. Pression : 765 mm. — Trouvé : N °/o, 8cc,9. — Calculé pour $C^{16}H^{15}O^3N^2$, 9cc,8.

Oxydation du méthyldiphénylpropène.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 4 gr. de carbure, 40 cc. d'acide acétique et 2 gr. d'acide chromique; cette quantité correspond à 2 atomes d'oxygène pour une molécule de carbure, suivant l'équation :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} + O^2 \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CO + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CO$$

Quand tout l'acide chromique est ajouté, on chauffe au bain-marie 1 h. 1/2. Le produit est ensuite étendu d'eau et épuisé à l'éther. Les éthers neutralisés par le carbonate de soude sont séchés et distillés. Le résidu est distillé ; on sépare 2 fractions :

1° La première fraction distille entre 280-285°; elle est formée par le carbure non attaqué;

2° La seconde fraction est constituée par la benzophénone (semi-carbazone, F. 164°).

La présence de benzophénone dans les produits d'oxydation justifie la formule $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$ du carbure.

* * *

II. — Etude de la déshydratation du diphényl.3.pentanol.4.

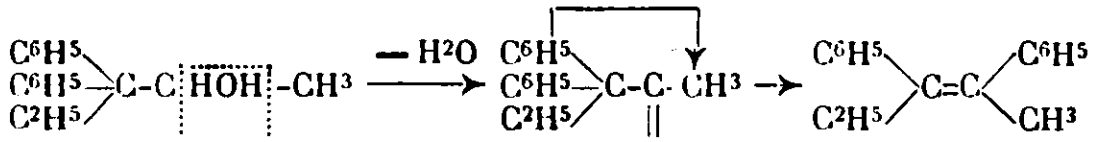
Le diphényl-3.3-pentanol-4 est obtenu en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur le diphényl-2.2-butanal déjà décrit (1) :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>C\text{-}CHO + MgICH^3 \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>C\text{-}CHOH\text{-}CH^3$$

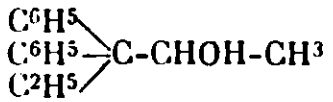
Déshydraté, cet alcool donne un produit distillant à 297-299° dont les composés bromés et nitrosés ne sont pas cristallisés. Afin de fixer sa constitution, ce produit et celui obtenu par la déshydratation du diphényl-3.4-pentanol-3 $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>COH\text{-}CH<\!\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}$ ont été oxydés. La présence d'acétophénone dans les produits d'oxydation prouve que le carbure formé dans la déshydratation du diphényl-3.3-pentanol-4 possède la formule $\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}$ et non la formule $(C^6H^5)^2\text{-}C=C<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}$ qui n'aurait permis d'obtenir que la benzophénone et la méthyléthylcétone.

(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*, p. 257.

On peut donc formuler la déshydratation du diphényl-3.3-pentanol-4 de la manière suivante :



1°. — Diphényl-3.3-pentanol-4.



Préparation.

A une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium préparée avec 3gr,4 de magnésium et 21 gr. d'iodure de méthyle, on ajoute 30 gr. de diphénylbutanal dissous dans son volume d'éther (1 1/4 molécule d'organomagnésien pour 1 molécule d'aldéhyde). La solution éthérée est chauffée 2 heures au bain-marie, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. On évapore l'éther et on distille sous pression réduite le diphénylpentanol à 186-190° sous 15 mm. La densité à 0° est 1.074.

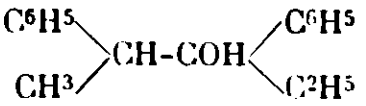
Analyse. — Subst., 0gr,1175; CO^2, 0gr,367; H^2O, 0gr,08375. — Trouvé : C 0/0, 85.36; H 0/0, 7.91. — Calculé pour $C^{17}H^{20}O$: C 0/0, 85; H 0/0, 8.33.

Déshydratation du diphénylpentanol.

Distillé, soit à la pression ordinaire, soit sous pression réduite en présence de trace d'acide sulfurique, le diphénylpentanol se déshydrate et donne un produit qui séché distille à 297-299° sous 765 mm.

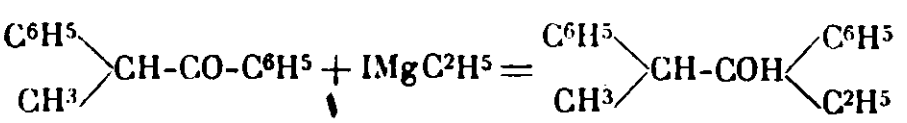
L'oxydation de ce produit, dans les conditions décrites un peu plus loin, a conduit à l'acétophénone, ce qui a permis de fixer sa constitution et de l'identifier avec le phényl-2.3-pentène-2.3.

2°. — Diphényl-3.4-pentanol-3.



Préparation.

Ce produit est obtenu par action de l'iodure d'éthylmagnésium sur la méthyldésoxybenzoïne :



A une solution éthérée d'iodure d'éthylmagnésium préparée avec 3 gr. de magnésium et 14 gr. d'iodure d'éthyle, on ajoute 21 gr. de méthyldésoxybenzoïne (1 1/4 molécule d'organomagnésien pour 1 molécule de cétone). La solution est chauffée 2 heures au bain-marie, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. On évapore l'éther, on distille 10 gr. de diphényl-3.4-pentanol-3 à 175° sous 15 mm.

Sa densité à 0° est 1,037.

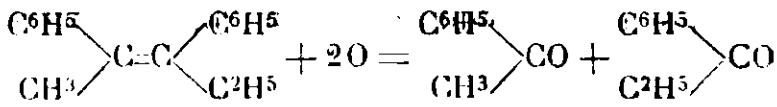
Analyse. — Subst., 0gr,161 ; CO^2, 0gr,4095; H^2O, 0gr,1165. — Trouvé : C 0/0, 84.6 ; H 0/0, 8.04. — Calculé pour $C^{17}H^{20}O$: C 0/0, 85; H 0/0, 8.33.

Déshydratation du diphényl-3.4-pentanol-3.

Distillé à la pression ordinaire, sous pression réduite, en présence de trace d'acide sulfurique, le diphényl-3.4-pentanol-3 se déshydrate et donne le diphényl-2.3-pentène-2 qui séché, distille à 297-299° sous 765 mm.

Oxydation du produit de déshydratation du diphényl-3.3-pentanol-4 et du diphényl-3.4-pentanol-3.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on introduit 8 gr. de carbure, 50 cc. d'acide acétique. On ajoute 4 gr. d'acide chromique par petites fractions ; cette quantité correspond à 2 atomes d'oxygène par molécule de carbure, suivant l'équation :



Le dégagement de chaleur est assez vif. Quand tout l'acide chromique est ajouté, on chauffe 1 h. 1/2 au bain-marie. Le produit de la réaction est étendu d'eau, épuisée à l'éther. Les éthers neutralisés par le carbonate de soude sont lavés à l'eau, séchés et évaporés. Le résidu est distillé ; on sépare 2 fractions :

1° La première fraction passant à 205-220° est constituée par de l'acétophénone, caractérisée par sa semicarbazone (F. 202°) ;

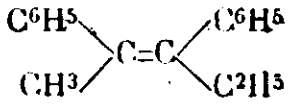
2° La deuxième fraction distillant à 297-299° est formée par le carbure non attaqué.

Cette opération est répétée pour le produit de déshydratation de l'alcool secondaire et de l'alcool tertiaire ; les mêmes résultats ont été trouvés dans les deux cas.

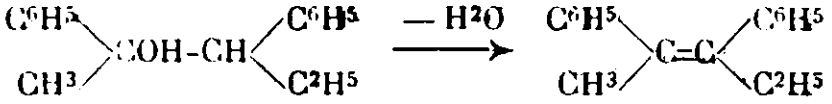
La constitution du carbure se trouve ainsi établie. Je n'ai

cependant pas pu caractériser la propiophénone, sans doute par suite de son oxydation plus facile en acide benzoïque que j'ai isolé, et en acide acétique.

3°. — Diphényl-2.3-penténe-2.



Ce carbure a encore été obtenu par déshydratation du diphényl-2.3-pentanol-2 (préparé par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'éthyldésoxybenzoïne) :



Ce carbure est un liquide incolore qui bout à 297-299° sous 765 mm.; sa densité à 0° est 1,040.

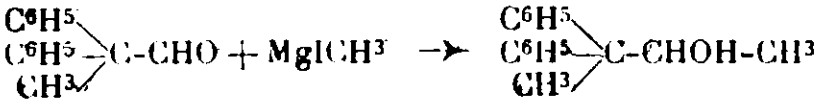
Il fixe le brome et décolore le permanganate de potasse.

Analyse. — Subst. 0gr,1245; CO^2, 0gr,4185; H^2O, 0gr,09025. — Trouvé C 0/0, 91.63; H 0/0, 8.04. — Calculé pour $C^{17}H^{18}$: C 0/0, 91.89; H 0/0, 8.10.

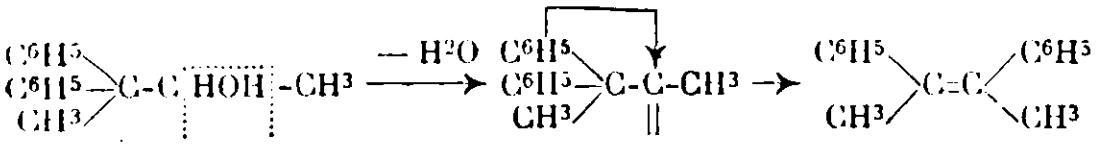
* * *

III. — Etude de la déshydratation du diphényl.2.2.butanol.3.

Le diphényl-2.2-butanol-3 a été obtenu en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur le diphényl-2.2-propanal-3 (1) :



La déshydratation du diphényl-2.2-butanol-3 fournit (2) un produit cristallisé fusible à 104-105° formé d'après la réaction transpositrice suivante :

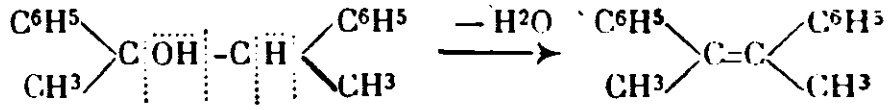


Ce carbure a été identifié directement avec le diphényl-2.3-bu-

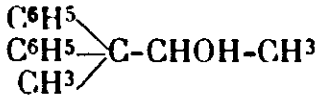
(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*, p. 254.

(2) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 396, p. 259; 1914, t. 405, p. 171. Cet auteur n'a effectué la déshydratation qu'en présence d'agents acides.

tène-2, produit unique de la déshydratation du diphényl-2.3-butanol-2 :



I°. — Diphényl-2.2-butanol-3.



Préparation.

A une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium, préparée avec 12 gr. d'iodure de méthyle, 2 gr. de magnésium, on ajoute 14 gr. de diphénylpropanal dissous dans deux fois son volume d'éther (1 1/4 molécule d'organomagnésien pour 1 molécule d'aldéhyde). La solution est chauffée 2 heures au bain-marie ; puis elle est décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué et épuisée à l'éther. Après évaporation des éthers, le résidu est distillé sous pression réduite. Il passe entre 165-170° sous 17 mm. 11 gr. de diphényl-2.2-butanol-3. Ce produit, soumis à une nouvelle rectification, distille vers 169-170° sous 17 mm.

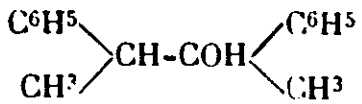
C'est un liquide épais, incolore, de densité 1.071.

Analyse. — Subst., 0gr,128; CO^2, 0gr,401; H^2O, 0gr,086. — Trouvé : C 0/0, 85.39; H 0/0, 7.46. — Calculé pour $C^{16}H^{18}O$: C 0/0, 84.95; H 0/0, 7.96.

Déshydratation du diphényl-2.2-butanol-3.

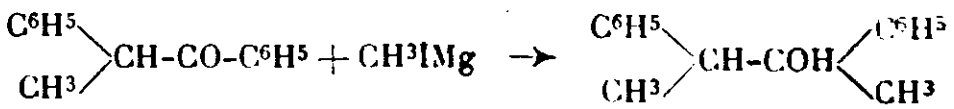
La déshydratation de cet alcool, réalisée soit par distillation à la pression ordinaire, soit par distillation sous pression réduite en présence d'une trace d'acide sulfurique, fournit un produit unique fusible à 104-105°, identifié avec le diphényl-2.3-butène-2 préparé par déshydratation du diphényl-2.3-butanol-2 (voir ci-dessous).

2°. — Diphényl-2.3-butanol-2.



Préparation.

On obtient ce produit en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur la méthyldésoxybenzoïne :



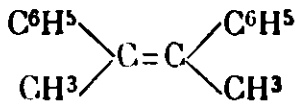
A une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium préparée avec 16 gr. d'iodure de méthyle et 2 gr. de magnésium, on ajoute 14 gr. de méthyldésoxybenzoïne (1 1/4 molécule d'organomagnésien pour 1 molécule de cétone). On décompose l'organomagnésien à la manière habituelle et l'on isole 10 gr. de diphényl-2.3-butanol-2 qui distille à 170° sous 20 mm. et qui a pour densité à 0° 1.05.

Analyse. — Subst., 0gr,129; CO^2, 0gr,39875; H^2O, 0gr,0865. — Trouvé : C 0/0, 84.30; H 0/0, 7.52. — Calculé pour $C^{16}H^{18}O$: C 0/0, 84.95, H 0/0, 7.96.

Déshydratation du diphényl-2.3-butanol-2.

En distillant le diphényl-2.3-butanol-2, soit à la pression ordinaire, soit sous pression réduite en présence de ponce sulfurique, on obtient le diphényl-2.3-butène-2 qui cristallise par refroidissement et fond à 104-105°.

3°. — Diphényl-2.3-butène-2.



Ce carbure est assez soluble dans l'alcool éthylique bouillant, 0gr,5 de carbure dissous dans 3 cc. d'alcool à 96° bouillant cristallise abondamment par refroidissement.

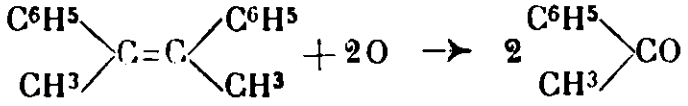
Il fond à 101-105°. En solution dans l'éther de pétrole ou le chloroforme, il fixe le brome et donne un dérivé dibromé cristallisé décrit plus loin.

Sa constitution qui résulte de son mode de préparation a été confirmée par l'oxydation chromique en milieu acétique.

Analyse. — Subst., 0gr,890; CO^2, 0gr,30075; H^2O, 0gr,0585. — Trouvé : C 0/0, 92.15; H 0/0, 7.30. — Calculé pour $C^{16}H^{16}$: C 0/0, 92,30; H 0/0, 7.69.

Oxydation du diphényl-2.3-butène-2.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on ajoute 4 gr. de carbure dissous dans 50 cc. d'acide acétique 2 gr. d'acide chromique par petites fractions : cette quantité correspond à 2 atomes d'oxygène pour 1 molécule de carbure, suivant l'équation :



Quand tout l'acide chromique est ajouté, on chauffe au bain-marie pendant 1 h. 1/2. La solution est étendue d'eau, épuisée à

l'éther. Les éthers, neutralisés par le carbonate de soude, sont séchés et distillés. Le résidu est dissous dans un peu d'alcool. Le carbure non attaqué cristallise. Le filtrat alcoolique est ajouté à une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales. Après quelques heures de contact une nouvelle cristallisation apparaît. On peut isoler la semicarbazone de l'acétophénone (F. 202°). La présence d'acétophénone dans les produits d'oxydation justifie la formule symétrique appliquée au carbure.

Dérivé dibromé du diphényl-2.3-butène-2.

A 2 gr. de diphényl-2.3-butène-2.3, en solution dans l'éther de pétrole, on ajoute une solution chloroformique de brome à 30 0 0, jusqu'à persistance de la coloration due au brome. Le dibromure, très peu soluble dans l'éther de pétrole précipite. Isolé, puis recristallisé dans l'éther de pétrole, il fond peu nettement sur le mercure entre 150-155°.

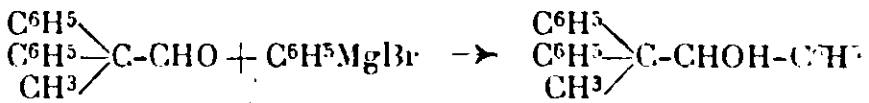
Les dosages de brome ont toujours indiqués une quantité de brome inférieure à la quantité théorique calculé pour $C^{16}H^{16}Br^2$.

Dosage de brome. — Subst., 0gr,244 ; BrAg, 0gr,241. — Trouvé : Br 0/0, 42. — Calculé pour $C^{16}H^{16}Br^2$: Br 0/0, 43.48.

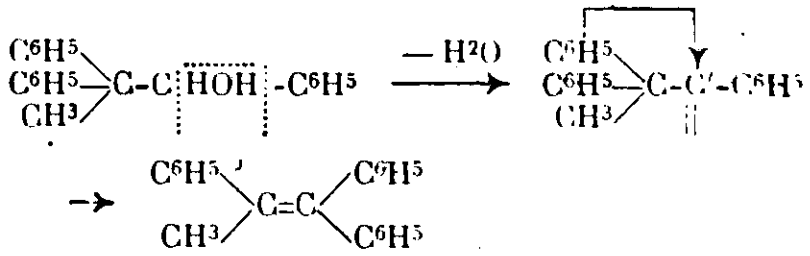
* * *

IV. — Etude de la déshydratation du triphényl.2.2.3.propanol.3.

Le triphényl-2.2.3-propanol-3 est obtenu (1) en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur le diphényl-2.2-propanal-3.



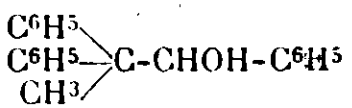
Par déshydratation, il donne un produit fusible à 89-90° le triphényl-1.1.2-propène formé d'après la réaction suivante :



(1) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*, p. 255.

Ce carbure a été identifié avec le produit obtenu soit par la déshydratation du triphényl-1.1.2-propanol-1 $(C^6H^5)^2$-COH-CH$<^{C^6H^5}_{CH^3}$, du triphényl-1.1.2 propanol-2 $(C^6H^5)^2$-CH-COH$<^{C^6H^5}_{CH^3}$, soit par action du chloropropionate d'éthyle sur le bromure de phényle.

1°. — Triphényl-2.2.3-propanol-3.



Préparation.

21 gr. de diphénylpropanal, dissous dans 2 fois son volume d'éther sont introduits dans une solution de bromure de phénylmagnésium préparée avec 3gr,6 de magnésium et 24 gr. de bromure de phényle (1 mol. 1/4 d'organomagnésien pour 1 molécule d'aldéhyde). La solution est chauffée 2 h. au bain-marie, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après distillation du solvant, le triphényl-2.2.3-propanol-3 cristallise spontanément. On le fait cristalliser de nouveau dans l'alcool à 80° et l'on obtient 17 gr. de produit fusible à 121-122°. Le triphényl-2.2.3-propanol-3 distille sous pression réduite sans décomposition ; distillé à la pression ordinaire, il se décompose en donnant de l'aldéhyde benzoïque caractérisée par son odeur et sa combinaison bisulfitique.

Ether acétique.

Chauffé plusieurs heures avec un excès d'anhydride acétique il se transforme en un dérivé acétylé fusible à 124-125°.

Analyse du dérivé acétylé. — Subst., 0gr,1925 ; CO^2, 0gr,590 ; H^2O, 0gr,113. — Trouvé : C 0/0, 83,53 ; H 0/0, 6,52. — Calculé pour $C^{23}H^{21}O^2$: C 0/0, 83.28 ; H 0/0, 6.62.

Déshydratation du triphényl-2.2.3-propanol-3.

Distillé avec une trace d'acide sulfurique, soit à la pression ordinaire, soit sous pression réduite, le triphényl-2.2.3-propanol-3 se déshydrate. Le distillat cristallise spontanément par refroidissement. Après deux cristallisations dans l'alcool à 96°, il fond à 89-90°. Ce produit a été identifié avec triphényl-1.1.2-propène-1 préparé par diverses méthodes (voir p. 47-48-49).

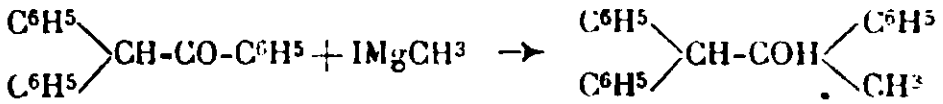
Introduit peu à peu dans l'acide sulfurique à 66° B, le triphényl-2.2.3-propanol-3, ne s'y dissout pas, mais il se prend en une masse dure qui dissoute dans l'alcool bouillant cristallise par refroidissement en fines aiguilles fusibles à 89-90° et qui sont identiques avec le corps précédent.

Le triphényl-2.2.3-propanol-3 n'est pas attaqué par l'acide sulfurique au 1/5 même après un chauffage de plusieurs heures.

2°. — Triphényl-1.1.2 propanol-2.

Préparation.

Ce produit est obtenu en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur la triphényléthanone :



10 gr. de triphényléthanone (1) bien pulvérisée sont introduits par portion de 1 gr. dans une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium, préparée avec 2gr,3 de magnésium et 14 gr. d'iodure de méthyle (1 mol. 1/4 d'organomagnésien pour 1 molécule de cétone). La solution éthérée est chauffée 2 h. au bain-marie puis décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. Les éthers sont lavés au carbonate de soude, séchés et évaporés.

Le triphénylpropanol cristallise spontanément. Après deux cristallisations, l'une dans l'éther de pétrole, l'autre dans l'alcool, on obtient 4 gr. de produit fusible à 86-87°. Le rendement ne dépasse pas 36 0/0 de la théorie.

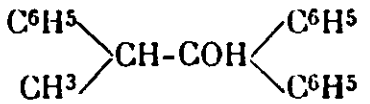
Analyse. — Subst., 0gr,150; CO^2, 0gr,4795; H^2O, 0gr,035. — Trouvé : C 0/0, 87.18; H 0/0, 7.03. — Calculé pour $C^{21}H^{20}O$: C 0/0, 87.5; H 0/0, 6.94.

Déshydratation du triphénylpropanol.

En distillant cet alcool sous 20 mm. en présence d'une trace d'acide sulfurique, on obtient le triphényl-1.1.2-propène-1, fusible à 89-90° et identique avec le carbure ci-après dont la constitution a été rigoureusement établie.

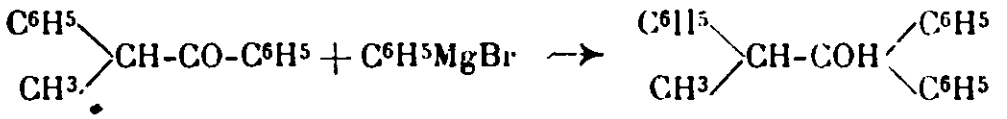
(1) Préparée par la méthode indiquée par M. Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* 4, 1919, t. 25, p. 188.

3°. — Triphényl-1.1.2-propanol-1.



Préparation.

Ce produit est obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur la méthyldésoxybenzoïne :



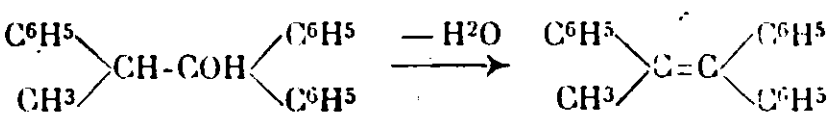
A une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium, préparée avec 1gr,2 de magnésium et 8 gr. de bromure de phényle, on ajoute par petites fractions 7 gr. de méthyldésoxybenzoïne (1 mol. 1/2 d'organomagnésien pour 1 molécule de cétone). La solution est chauffée 2 h. au bain-marie, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. Après distillation de l'éther, il reste un résidu huileux qui ne cristallise pas ; il est entraîné à la vapeur. Le résidu non entrainable est dissous dans l'alcool dans lequel il cristallise. Après une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 80°, on obtient un produit fusible à 89°.

MM. Ciamiacian et Silber (1) en condensant à la lumière la benzophénone et l'éthylbenzène ont obtenu un alcool $C^{21}H^{20}O$ qui fond à 89-90°, et qui par déshydratation donne un carbure fusible à 88°. Il semble que la formule de cet alcool est $(C^6H^5)^2\text{-}COH\text{-}CH<^{C^6H^5}_{CH^3}$, bien que M. Paterno (2), qui avait déjà étudié cette réaction, concluait précédemment à la formule $(C^6H^5)^2\text{-}COH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$.

Analyse. — Subst., 0gr,104 ; CO^2, 0gr,333 ; H^2O, 0gr,0625. — Trouvé : C 0/0, 87.8 ; H 0/0, 6.67. — Calculé pour $C^{21}H^{20}O^2$: C 0/0, 87.8 ; H 0/0, 6.9.

Déshydratation du triphényl-1.1.2-propanol-1.

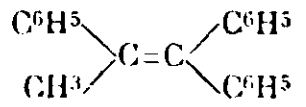
Cet alcool ne peut se déshydrater qu'en donnant le triphényl-1.1.2-propène-1.2.



(1) Ciamiaçan et Silber, *D. Ch. G.*, 1910, t. 40, p. 1536.
(2) Paterno, *Gaz. Chim. Ital.*, t. 39 (II), p. 415 (1909).

Distillé sous pression réduite, avec un peu de ponce sulfurique, le triphénylpropanol symétrique donne un produit qui purifié fond à 89-90° et qui est identique avec le produit de déshydratation de triphényl-2.2.3-propanol-3 et du méthyl-1-triphényl-1.2.2-éthanol-1.

4°. — Triphényl-1.1.2-propène-1.



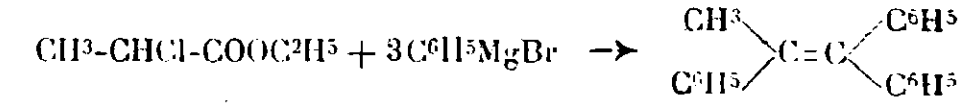
Ce carbure, préparé ci-dessus, fond à 89-90° ; il est soluble dans l'alcool à 96° bouillant, mais très peu soluble dans l'alcool froid (1 gr. de carbure se dissout dans 4 cc. d'alcool bouillant).

Dissous dans l'éther de pétrole ou dans le chloroforme, il fixe le brome en donnant un produit cristallisé décrit plus loin.

Sa constitution qui peut être déduite de ces différentes préparations, a pu être absolument vérifiée par son oxydation. Toutefois, le seul produit qui a été isolé dans l'oxydation chromique est la méthyldésoxybenzoïne ; cette dernière ne peut dériver du carbure que par hydratation de celui-ci.

Analyse. — Subst., $0^{gr},123$; CO^2, $0^{gr},455$; H^2O, $0^{gr},084$. — Trouvé : C 0/0, 93.21 ; H 0/0, 7.01. — Calculé pour $C^{21}H^{18}$: C 0/0, 93.3 ; H 0/0, 6.66.

On peut encore obtenir ce carbure en faisant agir le chloropropionate d'éthyle sur le bromure de phényle :



10 gr. de chloropropionate d'éthyle dissous dans son volume d'éther sont introduits dans une solution de bromure de phénylmagnésium, préparée avec 36 gr. de bromure de phényle et $5^{gr},5$ de magnésium (1 molécule de chloropropionate pour 3 molécules d'organomagnésien). La solution après avoir été chauffée 3 h. au bain-marie, est décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. Les éthers sont séchés et distillés. On distille le résidu sous pression réduite. Entre 180-200° passe un liquide qui se prend en masse par refroidissement. Les cristaux, après purification, fondent à 89-90°.

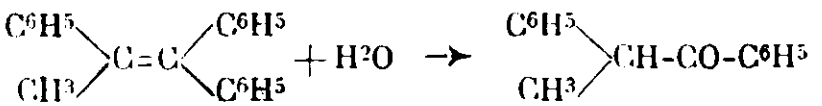
Oxydation du triphényl-1.1.2-propène-1.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on introduit 2 gr. de carbure, 20 cc. d'acide acétique et 1 gr. d'acide chromique ; cette quan-

tité correspond à 2 atomes d'oxygène par molécule de carbure suivant l'équation :

Le dégagement de chaleur est assez vif. Quand tout l'acide est ajouté, on chauffe 1 h. 1/2 au bain-marie. Le produit de la réaction est étendu d'eau, épuisé à l'éther. Les éthers neutralisés par le carbonate de soude sont lavés à l'eau, séchés et évaporés. Le résidu est dissous dans 4 cc. d'alcool à 97°, le carbure non attaqué, peu soluble dans l'alcool dilué, précipite. A la solution alcoolique, on ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude à parties égales. Après quelques heures de contact un précipité cristallin se dépose au fond du tube. On isole un produit fondant à 215° qui a été identifié avec la semicarbazone de la méthyldésoxybenzoïne.

Pour expliquer la présence de méthylhydrobenzoïne dans les produits d'oxydation, il faudrait admettre qu'il y a eu hydratation du carbure suivant la formule :



Dérivé dibromé du triphényl-1.1.2-propène-1.

A 2 gr. de carbure en solution dans l'éther de pétrole on ajoute, jusqu'à persistance de la coloration due au brome, une solution chloroformique de brome à 30 0/0. Le dibromure précipite ; cristallisé à nouveau dans l'éther de pétrole il fond peu nettement au bain de mercure entre 108-113°.

Les dosages de brome ont toujours donné des quantités de brome inférieures à la quantité théorique calculée pour $C^{21}H^{18}Br^2$.

Dosage de brome. — Subst., 0gr,210 ; BrAg, 0gr,172. — Trouvé : Br 0/0, 34.30. — Calculé pour $C^{21}H^{18}Br^2$: Br 0/0, 37.20.

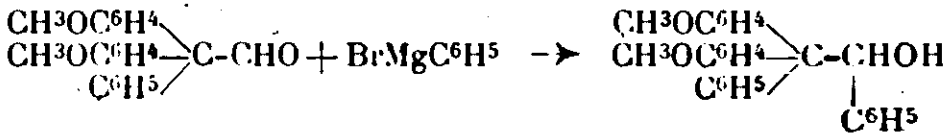
Ce produit dissous dans l'alcool éthylique bouillant, cristallise en fines aiguilles ne contenant plus de brome, fondant à 128° et que je n'ai pu identifier.

* * *

V. — Etude de la déshydratation du diphényl.1.2.dianisyl.1.1.éthanol.2.

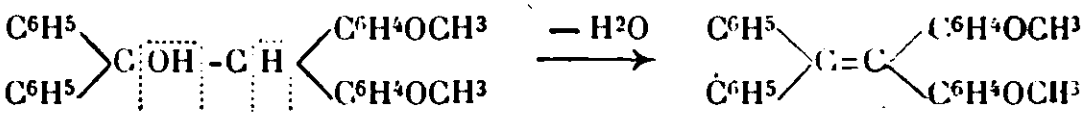
Le diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2 est obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur le phényl-1-di-*p*-anisyl-1.1-

éthanal-2 préparé lui-même d'après les données d'Orékhoff (1).

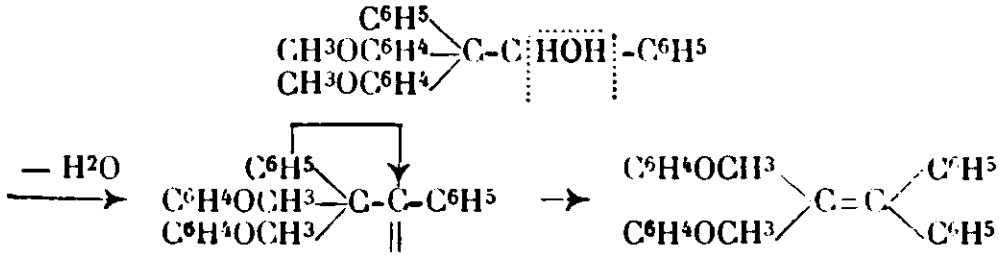


Ce produit se déshydrate différemment suivant la concentration de l'acide employé.

Mis en contact avec l'acide sulfurique à 66° B., cet alcool se déshydrate en donnant un produit fusible à 153-154° identifié avec le produit de déshydratation du diphényl-1.1-di-*p*-anisyl-2·2-éthanol-1.

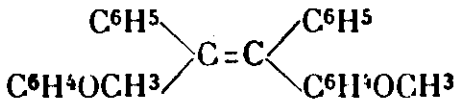


La déshydratation du diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2 a donc lieu suivant la réaction transpositrice suivante :



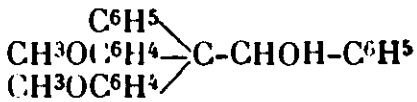
Distillé avec une trace d'acide sulfurique, ou chauffé avec de l'acide sulfurique à 50 0/0, le diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2 fournit un produit fusible à 192°, de formule brute $C^{28}H^{24}O^{2}$.

Ce produit semble bien être le diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-1.2-éthylène-1.



Je n'ai pas pu en faire l'identification directe avec le carbure qui proviendrait du diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-1.2-éthanol-1, car je n'ai pas pu préparer cet alcool.

1°. — Diphényl-1.2-di-p-anisyl-1.1-éthanol-2.



Préparation.

14 gr. de phényl-1-di-*p*-anisyl-1.1-éthanal-2 sont ajoutés peu à peu à une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium pré-

(1) Orékhoff. *Bull. Soc. chim.*, 1909 (4), t. 25, p. 117.

parée avec 3gr,6 de magnésium et 24 gr. de bromure de phényle (3 molécules d'organomagnésien pour 1 molécule d'aldéhyde). La solution chauffée 4 heures, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué et épuisée à l'éther. L'éther évaporé, on entraine le résidu à la vapeur. Le bromure de phényle est entraîné et le diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2 reste dans les eaux non entraînées. Ces eaux sont épuisées à l'éther. L'éther abandonne par évaporation une huile épaisse qui dissoute dans l'alcool méthylique bouillant, donne par refroidissement des cristaux fusibles à 125-126°. Ce produit est très soluble dans le benzène et l'éther acétique, beaucoup moins dans l'alcool méthylique et l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst. 0gr,150 : CO^2, 0gr,450; HO, 0gr,0864. — Trouvé : C 0/0, 81.81; H 0/0, 6.40. — Calculé pour $C^{28}H^{26}O^3$: C 0/0, 81.95; H 0/0, 6.34.

Déshydratation du diphényl-1.2-di-p-anisyl-1.1-éthanol-2. Action de l'acide sulfurique concentré.

Ajouté par petites fractions à 100 cc. d'acide sulfurique concentré à 66° B. maintenu à 0°, et laissé en contact avec l'acide quelques minutes (1), 5 gr. de diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-1.1-éthanol-2, se prennent en une masse pâteuse. La solution est versée dans l'eau et épuisée à l'éther; l'huile résiduelle est dissoute dans l'éther acétique dans lequel elle cristallise par refroidissement. Purifiée par une nouvelle cristallisation dans l'éther acétique, ce produit fond à 153-154° et a été identifié avec le diphényl-1.1-di-*p*-anisyl-2.2-éthylène-1 dont la préparation est décrite plus loin.

Action de l'acide sulfurique à 50 0/0.

Cet alcool, chauffé avec de l'acide sulfurique à 50 0/0, à l'ébullition, à reflux pendant 1 heure, se ramollit et se transforme en une huile épaisse qui dissoute dans l'éther acétique à chaud, cristallise par refroidissement en fins cristaux fusibles à 191-192°. Le rendement de cette opération est très faible ; pour 5 gr. d'alcool employé, on isole 0gr,5 de produit pur, ce qui m'a empêché de poursuivre plus loin l'étude de l'identification de ce produit, que je suppose être le diphényl-1.2-di-*p*-anisyl-éthylène-1.

Analyse du produit fusible à 191-192°.

Analyse. — Subst., 0gr,169 : CO^2, 0gr,532 ; H^2O, 0gr,0940. — Trouvé : C 0/0, 85.85 ; H 0/0, 6.18. — Calculé pour $C^{28}H^{24}O^2$: C 0/0, 85.71; H 0/0, 6,12.

(1) Un contact trop prolongé décompose entièrement le produit.

Distillation sous pression réduite.

Distillé avec une trace d'acide sulfurique sous pression réduite, cet alcool se déshydrate en donnant un produit qui, cristallisé dans l'éther acétique fond à 191-192° et est identique avec le précédent.

Distillation à la pression ordinaire.

Distillé à la pression ordinaire, cet alcool se décompose en donnant de l'aldéhyde benzoïque.

2°. — Diphényl-1.1 di-p-anisyl-2.2-éthanol-1.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CH<\!\!\begin{matrix} C^6H^4OCH^3 \\ C^6H^4OCH^3 \end{matrix}$$

Préparation.

Ce produit est obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur la di-*p*-anisylacétophénone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH<\!\!\begin{matrix} C^6H^4OCH^3 \\ C^6H^4OCH^3 \end{matrix} + BrMgC^6H^5 \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CH<\!\!\begin{matrix} C^6H^4OCH^3 \\ C^6H^4OCH^3 \end{matrix}$$

La di-*p*-anisylacétophénone a été préparée par action de l'acide sulfurique à 50 0/0 sur le phényl-1-di-*p*-anisyl-2.2-éthanediol-1.2.

8 gr. de cétone sont ajoutés peu à peu à une solution de bromure de phénylmagnésium préparée avec 2gr,16 de magnésium, 15 gr. de bromure de phényle (3 molécules d'organomagnésien pour 1 molécule de cétone). La solution est chauffée 4 heures, décomposée par la glace et l'acide sulfurique dilué, épuisée à l'éther. L'éther évaporé, on entraîne le résidu à la vapeur. Le résidu non entraîné est épuisé à l'éther. L'éther abandonne par évaporation une huile épaisse qui, dissoute à chaud dans l'alcool méthylique, donne par refroidissement des cristaux fusibles à 171-172°. Le rendement de cette réaction est de 4 gr.

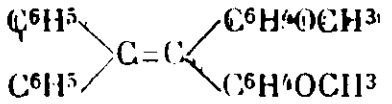
Ce produit est très soluble dans le benzène et l'éther acétique, peu dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique (0gr,5 d'alcool dissous à l'ébullition dans 25 cc. d'alcool méthylique, cristallise par refroidissement).

Analyse. — Subst., 0gr,124 : CO^2, 0gr,3665 ; H^2O, 0gr,064. — Trouvé : C 0/0, 82.10 ; H 0/0, 5.73. — Calculé pour $C^{28}H^{24}O^3$: C 0/0, 81.95 ; H 0/0, 6.34.

Déshydratation du diphényl-1.1-di-p-anisyl-2.2-éthanol-1.

10 gr. d'alcool chauffés avec de l'acide sulfurique à 50 0/0 à l'ébullition pendant 2 heures se transforment en une huile épaisse qui cristallise dans l'éther acétique. Après une nouvelle cristallisation dans l'éther acétique, 3 gr. de produit pur fusible à 153-154° sont obtenus. C'est le diphényl-1-1-di-*p*-anisyl-2.2-éthylène-1 décrit ci-dessous.

3°. — Diphényl-1.1-di-p-anisyl-2.2-éthylène-1.



Ce carbure fond à 153-154°; il est très soluble dans le benzène, l'éther acétique, moins dans les alcools méthylique et éthylique. Dissous dans le chloroforme, il fixe le brome.

Analyse. — Subst., 0gr,203 : CO^2, 0gr,637 ; H^2O, 0gr,1185. — Trouvé C : 0/0, 85.56 ; H 0/0, 6.21. — Calculé pour $C^{28}H^{24}O^2$: C 0/0, 85.71 ; H 0/0, 6.12.

(Hôpital Boucicaut : Laboratoire de M. Tiffeneau).

N° 99. — Sur la distribution du fer dans les organes végétaux, par MM. L. MAQUENNE et R. CERIGHELLI.

(30.7.1921).

En dehors des expériences de culture qui sont lentes et de plus assujetties à une foule de perturbations, dont la plupart sont en rapport avec la loi du minimum, il n'y a guère qu'un moyen de savoir si telle ou telle matière, ajoutée à un milieu nutritif, est nécessaire à la végétation : c'est, en se fondant sur ce principe que la plante n'accumule dans ses organes essentiels que les substances dont elle a besoin, de rechercher comment chacune d'elles y est distribuée. Si on la rencontre surtout aux points de plus grande activité vitale, y compris les réserves et les graines qui sont le réceptacle naturel de tous les principes nécessaires à leur évolution, il y a grande chance pour qu'elle soit utile ; si, au contraire, elle s'arrête dans les tissus frappés de sénilité on sera en droit d'en conclure qu'elle représente un déchet et, par conséquent, n'a que peu d'importance.

Le fait est établi depuis longtemps pour les substances minérales telles que l'acide phosphorique et la potasse que les plantes

renferment en abondance et qui vont se rassembler dans les fruits lors de leur maturation; il n'a encore donné lieu à aucune recherche sérieuse en ce qui concerne les éléments dits rares, que l'on sait pourtant, même à très faible dose, exercer sur la végétation une action puissante, particulièrement remarquable dans le cas des toxiques.

L'un de nous, en collaboration avec M. Demoussy, a récemment entrepris cette recherche sur le cuivre, et il en est résulté cette constatation curieuse et tout à fait inattendue que, chez les plantes, ce métal accompagne les éléments reconnus indispensables à leur nutrition dans tous leurs mouvements de transport, se coagulant comme l'acide phosphorique et les matières albuminoïdes par l'ébullitiou des sucs qui en renferment (1).

Nous avons pensé, M. Cerighelli et moi, qu'il y aurait intérêt à étendre cette étude au fer, que l'on sait être nécessaire, en faible proportion, à l'alimentation végétale, mais que l'on sait aussi exister dans les plantes sous deux formes essentiellement distinctes : l'une déposée par incrustation des tissus, de nature purement minérale, insoluble et par conséquent inutilisable, l'autre de nature organique complexe, sous laquelle il est dissimulé. C'est évidemment celle-ci, la seule qui paraisse exister pour le cuivre, tant que sa proportion n'atteint pas la dose toxique, qui est surtout intéressante; malheureusement il n'existe pas de méthode précise permettant de la séparer de l'autre. Aussi avons-nous dû borner nos recherches au dosage du fer total; les résultats en sont naturellement moins nets, le fer minéral pouvant, s'il est abondant, masquer le fer organique, mais ils le sont encore suffisamment, comme on va le voir, pour être démonstratifs en ce qui concerne l'utilité de ce métal.

Les dosages ont été faits par la méthode colorimétrique au bleu de Prusse que l'un de nous a récemment décrite (2); elle présente le double avantage d'être rapide et de n'exiger qu'une très petite quantité de matière. On a généralement opéré sur 1 gr. de substance végétale sèche, quelquefois sur moins encore, par exemple 1 ou 2 décigrammes dans le cas des embryons, dont les poids individuels sont extrêmement faibles. Pour éviter toute introduction accidentelle de fer on s'est servi uniquement, pour les détacher des semences, d'un scalpel en nickel pur.

(1) Maquenne et Demoussy, *Comptes rendus*, t. 170, p. 87 et *Bull.* (4), t. 27, p. 266.

(2) Maquenne, *Bull.* (4), t. 29, p. 585.

Nous sommes ainsi arrivés aux résultats suivants, que nous avons, autant que possible, groupés de la même manière que pour le cuivre, en vue de faciliter la comparaison entre les deux séries de recherches.

Les poids de fer indiqués dans le tableau suivant sont exprimés en milligrammes de métal par kilogramme de matière sèche ou par litre de jus.

AILANTE.

Jeune bois écorcé, 30 mars	23
Jeune écorce, 30 mars	87
Bourgeons dormants, 30 mars	75
Bourgeons éclos, 8 avril	92

LILAS.

Jeune bois écorcé, 9 mars	15
Jeune écorce, 9 mars	139
Bourgeons éclos, 9 mars	99
Feuilles, 8 avril	223
Fleurs, 8 avril	194

MARRONNIER.

Jeune bois écorcé, 16 mars	29
Jeune écorce, 16 mars	116
Bourgeons dormants, 16 mars	139
Bourgeons éclos, 29 mars	43
Feuilles (limbes), 8 avril	159
Feuilles (pétioles), 8 avril	50
Fleurs	102

NOYER.

Jeune bois écorcé, 19 mars	17
Jeune écorce, 19 mars	46
Bourgeons dormants, 19 mars	110
Bourgeons éclos, 29 mars	29
Bourgeons épanouis, 8 avril	261

TROÈNE.

Jeune tige, 9 mars	50
Vieilles feuilles, 9 mars	72
Jeunes feuilles, 9 mars	232

VIGNE VIERGE.

Jeune tige, 31 mars	26
Bourgeons éclos, 31 mars	116

Aucuba.

Jeune bois, 9 mars	50
Jeune écorce, 9 mars	58
Bourgeons épanouis, 9 mars	162
Graines mûres (albumen), 19 mars	10
Péricarpe du fruit, 19 mars	116
Vieilles feuilles, 29 mars	81
Jeunes feuilles, 29 mars	81

Buisson ardent.

Vieilles feuilles, 13 mai	362
Jeunes feuilles, 13 mai	174

Fusain du Japon.

Vieilles feuilles, 9 mars	52
Jeunes feuilles, 9 mars	290

Laurier cerise.

Vieilles feuilles, 13 mai	29
Jeunes feuilles, 13 mai	159

Lierre.

Vieilles feuilles, 2 mai	116
Jeunes feuilles, 2 mai	217

Pommes de terre.

Tubercules	87
Jus centrifugé	11
Le même, bouilli	1
Germes	58
Jus des mêmes, centrifugé	7
Le même, bouilli	4

Carottes.

Racines	44
Jus centrifugé	5
Le même, bouilli	1
Feuilles	250

Épinards.

Feuilles	362
Jus centrifugé	13
Le même, bouilli	2

Laitue.

Feuilles	116
Jus centrifugé	5
Le même, bouilli	<1

Romaine.

Feuilles	87
Jus centrifugé	3
Le même, bouilli	<1

Pois gris.

Graine décortiquée	98
Téguments	63

Pois nains.

Gousses vertes, 7 juin	73
Graines vertes, 7 juin	88
Gousses desséchées, 20 juin	58
Graines mûres, 20 juin	23

Haricots.

Gousses desséchées	58
Graines mûres	26

Haricots d'Espagne.

Téguments de la graine	60
Cotylédons	25
Embryons	120

Pois de Clamart.

Téguments de la graine	28
Cotylédons	28
Embryons	140

Fèves.

Téguments de la graine	26
Cotylédons	44
Embryons	60

Soleil.

Téguments de la graine	20
Cotylédons	28
Embryons	72

LUPIN BLANC.

Téguments de la graine	20
Cotylédons	14
Embryons	98

POTIRON.

Téguments de la graine	35
Cotylédons	73
Embryons	174

ARACHIDE.

Gousses	44
Cotylédons	3
Embryons	15

RICIN.

Téguments de la graine	10
Albumen	36
Embryons	140

ABRICOTS.

Amande	24
Coque du noyau	6

CERISES.

Amande	35
Coque du noyau	26

PRUNES.

Amande	41
Coque du noyau	17
Pulpe du fruit	17

A l'examen de ces chiffres on voit d'abord que les plantes ne renferment que très peu de fer, en moyenne de 60 à 80 milligrammes par kilogramme de matière sèche, à peine dix fois plus qu'elles ne contiennent de cuivre. La raison de ce fait est que ce métal existe dans le sol sous une forme presque complètement insoluble, même dans l'eau chargée d'acide carbonique; il ne faut pas oublier, d'ailleurs, que le fer devient nettement toxique dès que sa proportion dépasse une certaine limite. Exception doit naturellement être faite pour les organes qui, par suite de leur âge ou de leur situation, ont évaporé de grandes quantités d'eau (1); ceux-ci peuvent en contenir beaucoup plus, mais alors

(1) Dans une très vieille écorce de marronnier, qui n'était plus qu'à peine adhérente au tronc, nous avons trouvé plus d'un gramme de fer métallique au kilo.

il s'y trouve surtout à l'état minéral, ce qui, comme nous l'avons dit plus haut, ne présente aucun intérêt physiologique. C'est pourquoi nous ne nous en sommes pas occupés.

Ensuite on remarque que, à part quelques irrégularités qui s'expliquent sans peine et qui nous sont offertes justement par les organes capables d'une évaporation active, comme la gousse des légumineuses, le fer est distribué dans les organes végétaux et s'y déplace à la façon du cuivre : les bourgeons en contiennent plus que le bois, les jeunes feuilles plus que les vieilles, à l'exception seulement de celles du buisson ardent, qui ont été examinées trop tard; comme le cuivre, le fer se concentre dans l'amande des fruits à noyaux, au détriment de la coque et même de la pulpe du fruit. Enfin, si les téguments des graines en contiennent souvent davantage que les réserves cotylédonnaires, les embryons se montrent partout exceptionnellement riches, ce qui donne au fer une importance de tout premier ordre.

Dans le jus des plantes vertes, le fer est en grande partie séparable par centrifugation; le reste est coagulable par la chaleur, en même temps que les matières albuminoïdes, qui entraînent aussi, comme nous l'avons montré antérieurement avec M. Demoussy, la presque totalité du cuivre. Le fait est surtout remarquable dans le cas des feuilles de carottes et d'épinards, qui figurent parmi les espèces les plus chargées de fer.

De ces observations il faut conclure que le fer, de même que le cuivre, accompagne les éléments nutritifs dans toutes leurs migrations à travers les tissus de la plante vivante et qu'il se porte de préférence aux points où l'activité vitale est ou doit devenir la plus grande. C'est une nouvelle preuve de sa nécessité pour la végétation et une nouvelle présomption en faveur de cette idée, déjà émise par nous, que le cuivre lui est peut-être également utile.

N° 91. — Quelques remarques sur les divers modes d'attaque des minerais ocreux, par M. A. RAYNAUD.

(26.7.1921).

Les argiles ferrugineuses que l'on désigne dans le commerce sous le nom *d'ocres* forment d'importants gisements dans la région provençale.

Trop peu riche en fer et trop siliceux pour pouvoir être utilisé en tant que minerai de fer proprement dit, ce produit est surtout intéressant par son usage courant comme pigment coloré et ses

applications en peinture. La consommation des ocres ne fait que croître : aussi ne saurait-on assez augmenter nos connaissances à leur sujet.

Constituées essentiellement par du silicate d'alumine mélangé à de l'oxyde de fer plus ou moins hydraté, les ocres se présentent dans la nature, soit sous l'aspect d'ocres rouges, dérivant de l'hématite anhydre Fe^2O^3, soit sous celui d'ocres jaunes, constituées par de la limonite ou oxyde hydraté $2Fe^2O^3, 3H^2O$.

Leur couleur varie avec la proportion de fer qu'elles contiennent : l'ocre jaune est d'ailleurs transformée par calcination en ocre rouge en perdant de l'eau, ce qui explique la couleur différente des diverses variétés naturelles, selon les conditions géologiques de leur formation.

D'après les analyses publiées et celles que nous avons pu faire nous-même, la composition des ocres est assez variable. Elles contiennent généralement :

SiO^2	40 à 60 0/0
Fe^2O^3	12 à 40
Al^2O^3	6 à 30
Eau combinée	3 à 12

Il peut s'y trouver accidentellement, en petite quantité, de la chaux à l'état de carbonate, parfois des traces de manganèse, de magnésium, quelquefois aussi des phosphates et des matières organiques, lorsque l'on a affaire à la variété fossilifère dite « minerai des marais ».

Mise en dissolution. — Les minerais de fer silicatés sont plus difficilement attaquables que les minerais phosphatés ou carbonatés; cependant, dans le cas des ocres, la nature très friable du minerai semble devoir faciliter son attaque.

Fusion alcaline. — La méthode générale de fusion avec les carbonates alcalins, fréquemment employée pour la désagrégation des silicates, pourrait être utilisée, puisque ces minerais ne renferment pas d'alcalis à doser, mais cette méthode a l'inconvénient d'introduire un excès de sels alcalins dont l'élimination ultérieure par lavages est toujours longue.

Attaque au bisulfate. — Le bisulfate de potasse présente le même inconvénient : la silice isolée renferme SO^4K^2, même après lavage prolongé.

Attaque aux acides. — L'attaque par l'acide chlorhydrique en

solution est dans certains cas très pénible : en tout cas il convient d'employer un acide fumant aussi concentré que possible (1).

L'acide sulfurique peut servir également, mais il doit être employé en solution étendue.

Sainte-Claire-Deville attaque les silicates par l'acide nitrique.

Enfin beaucoup d'auteurs préconisent l'emploi d'un mélange de ces différents acides, soit l'acide chlorhydrique avec l'acide nitrique, formant une eau régale riche en acide chlorhydrique, soit en ajoutant à ce mélange de l'acide sulfurique.

Cependant, même dans ces conditions, l'attaque du minerai est souvent incomplète, ainsi que nous avons pu nous en rendre compte. Le mélange utilisé était formé de :

NO^3H fumant	1 p.
HCl fumant	3
SO^4H^2 à 25 0/0	6

Après évaporation à sec, reprise par HCl, filtration et calcination de la silice obtenue, celle-ci, au lieu d'être absolument blanche, est encore très souvent un peu colorée : elle retient généralement environ 2 0/0 d'oxydes de fer et d'alumine, mais cette proportion peut aller jusqu'à 5 et 6 0/0. Cette quantité doit donc être retranchée du poids de la silice et ajoutée au poids des oxydes métalliques.

Il est donc indispensable, après élimination de la silice pure par HF, de reprendre ce résidu par un fondant alcalin, carbonate ou bisulfate de potasse, dont nous avons signalé les inconvénients : les oxydes précipités ultérieurement au sein de cette liqueur fortement chargée en alcalins retiennent énergiquement ces sels, même après lavage prolongé (d'où les poids légèrement trop forts au pourcentage que l'on obtient souvent au cours de ces analyses. (Voir tableau ci-après.)

En outre, l'insolubilisation de la silice par l'acide chlorhydrique est une opération longue et délicate.

De plus, si l'on veut titrer le fer par le permanganate de potasse, il faut avoir soin d'éliminer complètement de la solution les chlorures formés.

Attaque à l'acide fluorhydrique. — La meilleure méthode à employer pour l'analyse des ocres nous paraît être l'attaque à l'acide fluorhydrique, due à Berzélius.

On sait que tous les silicates sont décomposés par cet acide, avec élimination de la silice sous forme de SiF^4. Cette méthode,

(1) F. Leteur, *Ann. chim. anal. et chim. appl.*, 1920, t. 3; p. 1.

qui a l'avantage de ne pas introduire de substances fixes, ne permet pas d'isoler SiO^2, mais elle permet d'en avoir la teneur par perte de poids, et cela avec une exactitude bien suffisante pour des analyses courantes.

De plus, tandis que le mélange $HCl + NO^3H$ formant de l'eau régale impose pour l'attaque l'emploi de capsules de porcelaine, on peut avec l'acide fluorhydrique opérer directement dans du platine.

Mode opératoire. — Voici le mode opératoire que nous avons adopté :

1° Dans une capsule, ou mieux dans un creuset de platine, taré, avec couvercle, peser $0^{gr},500$ de la substance finement pulvérisée et préalablement desséchée à 100-105° (1re pesée). Calciner fortement pendant quelques minutes. Peser (2e pesée). La différence de poids donne la perte au feu.

Cette calcination préalable élimine l'eau de combinaison du minerai, en même temps que les traces de carbonates ou de matières organiques qu'il peut renfermer ; elle a aussi l'avantage de rendre le minerai pulvérisé plus facilement attaquable, ainsi que cela a été constaté pour beaucoup d'autres silicates hydratés ;

2° Ajouter 4 à 5 cm^3 d'acide sulfurique dilué, et avec précaution 8 à 10 cm^3 d'une solution fumante d'acide fluorhydrique.

Il est bon de s'assurer au préalable de la pureté de ce dernier : il ne doit pas laisser par évaporation de résidu fixe. Conservé dans des flacons en gutta-percha, il dissout à la longue des traces de substances organiques qui lui communiquent une coloration légèrement brune, mais qu'une calcination ultérieure détruit.

Quant à SO^4H^2, la quantité ajoutée doit être suffisante pour décomposer les fluorures formés et ramener les métaux à l'état de sulfates.

On évapore à siccité, à une douce chaleur, qui suffit à déterminer la volatilisation de SiF^4 et de HF en excès ; à la fin, on chauffe plus fortement le creuset pour chasser l'excès de SO^4H^2. Lorsqu'il ne se dégage plus de fumées blanches, on calcine la substance au chalumeau, au rouge vif, pour transformer les sulfates en oxydes jusqu'à ce que le résidu, de couleur claire, soit devenu d'un rouge brun uniforme. On pèse (3e pesée). La différence de poids entre cette pesée et la 2e donne la silice ;

3° Le résidu, constitué dans la plupart des cas uniquement par le mélange d'oxyde de fer et d'alumine (il est toutefois bon de s'assurer que les échantillons examinés ne contiennent pas d'autres métaux ni des phosphates) est alors désagrégé, dans la capsule

même, par le bisulfate de potasse. Si on a soin de couvrir le creuset, on peut chauffer directement au bec Bunsen : la dissolution est rapide dans le bisulfate fondu. Le culot homogène obtenu est, après refroidissement brusque, détaché du creuset et repris par l'eau bouillante.

Cette solution, fortement acide, placée avec du zinc pur dans une fiole conique, permet le titrage volumétrique au MnO^4K du sel ferrique, après sa réduction par l'hydrogène naissant, qui exige environ 1 heure pour être complète.

Le poids de fer trouvé, exprimé en Fe^2O^3, est retranché du poids total des oxydes, fourni par la 3e pesée : la différence peut être considérée comme due à Al^2O^3, ainsi que nous avons pu nous en rendre compte, tout au moins sur les échantillons examinés.

Cette méthode très simple a été appliquée à l'analyse de divers échantillons que nous avons pu nous procurer et nous a donné les résultats consignés au tableau suivant, en (I), résultats contrôlés par une deuxième méthode plus rigoureuse (II).

	Ocre jaune. Echantillon n° 1.		Ocre jaune. Echantillon n° 2.		Ocre jaune. Echantillon n° 3.	
	I	II	I	II	I	II
Perte au feu	9.3	9.2	7.8	7.6	7.2	7.1
SiO^2	51.1	50.5	52.2	53.1	59.0	58.3
Fe^2O^3	16.3	15.6	21.5	21.1	21.5	21.5
Al^2O^3	23.3	25.2	18.5	18.8	12.3	13.5
Total		100.5		100.6		100.4

	Ocre jaune. Echantillon n° 4.		Ocre jaune. Echantillon n° 5.		Ocre jaune. Echantillon n° 6.	
	I	II	I	II	I	II
Perte au feu	8.0	»	4.4	4.2	3.5	»
SiO^2	51.3	51.6	44.2	45.8	48.6	48.1
Fe^2O^3	19.6	20.0	26.8	25.9	26.5	26.7
Al^2O^3	21.1	»	24.6	24.8	21.4	»
Total		»		100.7		»

Sur ce tableau, on voit : d'une part (I) les résultats expérimentaux après attaque à HF, selon le mode opératoire précédemment décrit; d'autre part (II) les résultats après attaque par le mélange HCl, NO^3H et SO^4H^2; insolubilisation de la silice pesée directement; départ à HF et désagrégation du résidu, qui est ajouté au filtrat de l'opération précédente; précipitation des oxydes de fer et d'aluminium dans cette liqueur; filtration, lavage, séchage et pesée du précipité; enfin redissolution de ce précipité dans l'acide sulfurique pour le titrage du fer, etc., selon la méthode classique.

Conclusion. — Les résultats analytiques fournis par les deux méthodes concordent, ainsi que cela résulte de l'examen du tableau, avec une approximation suffisante (écart de 1 0,0 au maximum).

Si l'on tient compte de ce fait que les opérations effectuées en (I) se réduisent en tout à 3 pesées du même creuset de platine, suivies d'un dosage volumétrique, et ne comportent par conséquent ni filtrations, ni lavages, ni séparations de précipités du filtre, ou autres manipulations souvent délicates, toujours longues et fastidieuses, on voit donc que les risques de pertes sont réduits au minimum.

Mais le grand avantage de cette méthode est sa grande rapidité : alors que les autres modes d'attaque exigent pour une analyse d'ocre tout au moins 48 heures, cette même analyse peut être effectuée ainsi en 3 heures environ, ce qui est précieux, surtout lorsqu'il s'agit d'essais commerciaux.

N° 92. — Recherches sur la présence du manganèse dans le règne végétal; par M. Gabriel BERTRAND et Mme M. ROSENBLATT.

(6.8.1921).

Depuis que Scheele a découvert, en 1785, le manganèse dans la magnésie noire et l'a retrouvé dans les cendres du cumin sauvage et du bois (1), de nombreux savants ont fait connaître, soit de simples observations, soit de véritables recherches sur l'existence du manganèse dans le règne végétal.

Herapath, en 1849, a signalé la présence du métal dans les cendres de la rave commune, de la rave de Suède, de la betterave et de la carotte.

(1) Mémoires de Chymie (1), p. 39-115. Dijon, 1785.

Après lui, Richardson l'a indiquée dans les cendres de la canne à sucre, puis Salm Hortsmar dans celles de l'avoine.

En 1852, dans sa 35e lettre sur la Chimie, Liebig écrit : « Le thé et le café sont remarquables en ce qu'ils renferment du fer et du manganèse. Lorsqu'on évapore à siccité une infusion limpide de thé pékoé ou souchong, et qu'on incinère le résidu, on obtient des cendres, souvent colorées en vert par du manganate de potasse, et dégageant, par conséquent, du chlore au contact de l'acide chlorhydrique ».

Berthier, puis Leclerc (1), abandonnant les observations purement qualitatives, ont exprimé la teneur en manganèse de quelques végétaux; la liste de leurs résultats a été beaucoup étendue dans la suite, notamment par les recherches de J. v. Schröder (2), de Maumené (3), de Pichard (4), de Göasel (5), et, il y a quelques années encore, de Jadin et Astruc (6).

De cet ensemble d'observations et de recherches, on pourrait conclure que la présence du manganèse est générale chez les plantes si Maumené n'avait signalé des exceptions remarquables et relativement nombreuses. « Il existe, d'après cet auteur, des végétaux où l'on ne trouve point de manganèse. On peut, ajoute-t-il, les diviser en deux classes; les uns, sans caractère chimique extraordinaire, tels que oranges, citrons, etc., les autres contenant des composés sulfhydriques ou sulfocyanhydriques, comme l'ail, l'oignon, etc. ». En outre, d'après Maumené, « le son ne contient pas de manganèse... La fraise en offre, non dans le réceptacle, mais dans la graine... Dans une feuille, celle du chou, les nervures et le tissu foliacé qu'elles soutiennent offrent des différences incroyables. Le tissu laisse une cendre blanche infusible ne contenant pas trace de manganèse; les nervures donnent une cendre très fusible où le manganèse existe en quantité très appréciable (7) ».

Ces exceptions, si elles étaient réelles, présenteraient une grande importance au point de vue de la question biochimique du manganèse et de toutes les conséquences que l'on en peut tirer. Aussi nous a-t-il paru qu'on ne pouvait pas les admettre sans un

(1) *C. R.*, 1872, t. **75**, p. 1205.
(2) 1878. Cité par Kobert, *Lehrb. d. Intoxikationen*, 1902, t. **1**, p. 18.
(3) *C. R.*, 1884, t. **98**, p. 1056 et 1416.
(4) *Ib.*, 1898, t. **126**, p. 550 et 1882.
(5) *Beih. Bot. Cent.*, 1905, t. **18** (1), p. 119.
(6) *C. R.*, t. **155**, p. 406 et *Journ. Pharm. Chim.*, 1913 (7), t. **7**, p. 135.
(7) *Loc. cit.*

nouvel examen. Nous avons été d'autant plus incité à entreprendre celui-ci que Maumené s'était contenté de déterminer le manganèse par la coloration verte des cendres chauffées jusqu'à la fusion. Il est vraisemblable que, dans ces conditions, le métal a pu lui échapper lorsque les cendres étaient insuffisamment alcalines ou difficilement fusibles.

Nous avons commencé notre examen par l'orange et le citron, auxquels nous avons joint la mandarine; puis nous avons analysé l'ail, l'oignon, et quelques plantes de la famille des liliacées et de la famille des crucifères contenant, comme le spécifie Maumené, « des composés sulfhydriques ou sulfocyanhydriques » : l'asperge, le poireau, la bourse à pasteur, le radis, le navet, le sysimbre officinal, la moutarde et le cresson. Enfin, nous avons porté notre attention sur le son, la fraise et la feuille de chou. Dans le cas des fruits et de certaines plantes, nous avons recherché et dosé le manganèse dans les différentes parties, de manière à accroître encore le degré de nos connaissances sur la répartition du métal dans les organes végétaux.

Les substances analysées ont été débarrassées avec soin par lavage à plusieurs eaux des particules étrangères qui auraient pu fausser les résultats, les pesées à l'état frais ayant été faites avant le lavage. La détermination des cendres a été effectuée à la plus basse température possible, au rouge très sombre, en épuisant le charbon à l'eau chaude après carbonisation. Le dosage du manganèse, enfin, a été fait en suivant dans tous ses détails la méthode publiée autrefois par l'un de nous (1). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-contre.

On voit, par ces résultats, qu'aucune des exceptions signalées par Maumené ne peut être retenue. Si ce savant s'est trouvé parfois devant des résultats négatifs, c'est certainement, comme nous l'avions supposé au commencement de nos recherches, à cause de l'insuffisance de la méthode analytique dont il s'est servi, méthode qui, avec les diverses parties de la feuille de chou, a même fait ressortir une répartition du métal inverse de celle qui existe en réalité.

Notre tableau montre, en effet, que c'est dans le limbe et non dans les nervures qu'il y a la plus grande proportion de manganèse. Il en est d'ailleurs de même dans le cas du raisin. D'après Maumené, il faut distinguer dans ce fruit la pulpe et les pépins;

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1911 (4), t. 9, p. 361.

	Eau p. 100	Cendres p. 100	Manganèse en mg. p. 100 gr. de : mat. fraiches	mat. seches	cendres
Orange :					
Ecorce, partie externe.....	76.88	0.85	0.17	0.71	19.1
— — blanche.....	70.81	0.79	0.09	0.32	12.0
Tranches sans les pépins....	88.13	0.43	0.04	0.31	8.4
Pépins.....	62.24	1.45	0.17	0.44	11.4
Citron :					
Ecorce, partie externe.....	73.85	1.51	0.17	0.65	11.3
— — blanche	72.85	1.21	0.07	0.26	6.0
Tranche sans les pépins.....	90.42	0.51	0.03	0.26	4.9
Pépins.....	54.94	1.41	0.24	0.53	17.0
Mandarine :					
Ecorce, partie externe	81.66	1.04	0.12	0.67	11.5
— — blanche.....	73.47	1.25	0.11	0.43	9.1
Tranches sans les pépins....	86.11	0.56	0.03	0.21	5.2
Pépins.....	58.63	1.49	0.16	0.39	10.9
Ai :					
Gousses entières.....	62.28	1.44	0.06	0.15	3.8
Oignon :					
Bulbe entier.....	90.09	0.38	0.05	0.56	14.3
Asperge :					
Tête (1/3 supérieur).....	92.26	0.88	0.21	2.70	23.7
Partie moyenne (2e tiers)....	93.73	0.48	0.18	2.90	37.6
Poireau :					
Entier.....	87.58	0.81	0.02	0.73	11.3
Bourse à pasteur :					
Racines.....	64.48	7.52	5.00	17.6	89.7
Feuilles.....	81.54	4.13	2.24	11.1	72.5
Fruits	71.60	2.18	2.22	9.92	99.8
Radis rose rond :					
Peau.....	93.53	0.72	0.10	1.56	14.0
Chair.....	91.64	1.08	0.11	2.12	10.5

	Eau p. 100	Cendres p. 100.	Manganèse en mg. p. 100 gr. de : mat. fraiches	mat. séches	cendres
Radis rose rond (autre provenance) :					
Peau	93.10	0.74	0.09	1.26	11.8
Chair	95.84	0.77	0.05	1.10	6.1
Feuilles	92.06	1.92	0.32	4.04	16.7
Radis noir :					
Ecorce	87.80	2.18	0.72	5.94	33.3
Chair	93.22	1.02	0.08	1.27	8.4
Navet long :					
Racine	94.54	0.66	0.05	1.02	8.4
Feuilles	94.00	1.07	0.21	3.60	19.9
Sysimbre officinal :					
Feuilles	»	»	»	11.20	61.8
Moutarde blanche :					
Graine	7.32	5.42	3.60	3.88	66.4
Moutarde noire :					
Graine	7.80	3.60	2.50	2.71	69.4
Cresson :					
Tiges et feuilles	93.86	1.16	0.16	2.51	13.9
Froment :					
Son	18.93	4.87	3.15	3.90	65.2
— (autre provenance)	10.80	4.60	5.50	6.16	119.6
Fraise (Héricart) :					
Partie superficielle avec les graines	87.26	0.35	0.51	4.04	146.9
Reste du réceptacle	91.11	0.18	0.26	2.88	142.8
Feuille de **Chou** :					
Nervure principale	88.48	1.81	0.24	2.11	13.4
Nervures secondaires	86.72	1.50	0.54	4.05	35.7
Limbe	81.66	3.48	1.15	6.30	33.9

ceux-ci ne contiennent « que des traces infiniment petites » de manganèse. Or, nous avons obtenus :

	Eau p. 100	Cendres p. 100	Manganèse en mg. p. 100 gr. de : mat. fraiches	mat. sèches	cendres
Raisin blanc (chasselas) :					
Peau	88.38	0.72	0 13	1.09	17.4
Pulpe	86.62	0.39	0.24	1.81	62.7
Pépins	66.95	0.93	1.87	5.67	200.0
Râfle	68.68	2.53	3.99	12.74	157.5
Raisin noir :					
Peau	75.14	1.10	0.12	0.48	10.6
Pulpe	87.08	0.24	0.01	0.08	4.2
Pépins	37.79	1.97	0.55	0.89	27.8
Râfle	58.47	2.08	0 29	0.70	14.0

D'après ces nombres, les pépins sont donc, au contraire, plus riches que les autres parties du raisin (1).

En résumé, chaque fois que l'on a recherché le manganèse dans une plante ou une partie de plante, à l'aide d'une méthode analytique exacte et suffisamment sensible, on a obtenu un résultat positif. La présence du manganèse est donc absolument générale chez les plantes : il existe à la fois dans tous les organes et dans toutes les espèces du règne végétal.

N° 93. — Sur la variation de la teneur en zinc de l'organisme du lapin durant la croissance ; par MM. Gabriel BERTRAND et R. VLADESCO.

(22.7.1921).

En recherchant si la teneur en zinc de l'organisme des animaux vertébrés subit des variations avec l'âge, il nous est apparu que

(1) Ajoutons que JADIN et ASTRUC ont aussi trouvé et dosé du manganèse, en utilisant la méthode d'analyse dont nous nous sommes servis, dans l'orange, la mandarine, l'asperge, le poireau, le radis, le navet et le cresson (*Journ. Pharm. Chim.* déjà cité).

la teneur était plus grande vers la naissance qu'à l'état adulte (1). Cette notion ressortait particulièrement des séries de résultats que nous avions obtenus en opérant sur la souris, sur la poule et sur l'ide. Elle restait obscure, au contraire, avec ceux fournis par le lapin. Mais comme, pour plus de garantie, nous avions élevé nos lapins au laboratoire à partir d'une seule mère, nous avions dû nous contenter d'opérer sur un nombre restreint d'individus. Peut-être la période de développement où la variation est manifeste nous avait-elle ainsi échappée? Nous avons tenu à éclairer la question et, pour cela, nous avons repris le dosage du zinc dans l'organisme du lapin en nous adressant cette fois, d'après les expériences antérieures, à de très jeunes animaux, pris depuis la naissance jusqu'à l'âge de six semaines. Ces animaux provenaient de l'élevage que l'Institut Pasteur entrelient à Garches; ils avaient été l'objet d'une surveillance spéciale et, pour suffire à notre enquête, descendaient de deux mères de même race, soumises au même régime (2). Nous avons obtenus les résultats suivants :

Age des animaux.	Poids frais.	Teneur en eau pour 100.	Zinc pour 100 de matière fraiche.	Zinc pour 100 de matière sèche.
	gr		mgr	mgr
Quelques heures.....	48,9	80,0	2,4	12,2
—	41,2	82,6	2,1	11,9
Un jour.....	32,1	81,6	2,3	12,6
—	50,4	80,1	1,5	7,5
Deux jours.....	50,5	83,6	1,2	7,6
Cinq jours.....	55,8	78,2	2,2	10,1
—	93,2	75,4	1,8	7,5
Dix jours.....	17[illegible],4	74,7	1,6	6,1
Vingt jours.....	224,0	71,2	1,7	5,8
Vingt-cinq jours.....	339,0	72,0	1,3	4,7
Trente jours.....	530,0	71,4	2,6	9,0
Six semaines.....	1195,0	70,6	4,5	15,2

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1921 (4) t. 29, p. 736.

(2) Il est à noter que ce régime différait, à cause de la saison (printemps), de celui des animaux que nous avions élevés au laboratoire (hiver). Les animaux de Garches étaient nourris principalement avec de la luzerne et ceux du laboratoire avec du son, de la racine de betterave et un peu de foin. Ces régimes expliquent peut-être pourquoi la teneur en zinc n'est pas la même dans les deux séries d'animaux.

Ces nouveaux résultats sont nets : la proportion de zinc contenue dans le corps entier du lapin présente un maximum au moment de la naissance; elle diminue peu à peu pendant la période de lactation; puis, à partir du sevrage, qui a lieu vers le 25e jour, elle remonte rapidement.

Nous sommes donc, en définitive, en présence d'un phénomène qui rappelle tout à fait celui qui a été découvert par Bunge au sujet du fer (1) : le jeune animal apporte en venant au monde une provision de métal relativement élevée; pendant la période de lactation, il ne trouve pas dans le lait maternel la quantité de métal qui correspond à son développement; c'est surtout aux dépens de la provision d'origine placentaire qu'il doit former ses tissus; la proportion de fer ou de zinc diminue donc au fur et à mesure jusqu'au moment où, par suite du sevrage, l'animal rencontre dans une alimentation plus riche, ici végétarienne, tout le métal nécessaire; il recouvre bien vite alors la proportion normale que l'on trouve longtemps chez l'adulte.

Si, comme il y a lieu de le supposer, le zinc joue un rôle physiologique, les résultats rapportés plus haut montrent qu'il ne faut pas reculer trop le moment du sevrage, sous peine d'appauvrir l'organisme en zinc, comme en fer, d'une façon préjudiciable.

N° 94. — Sur la solubilité de quelques nouvelles résines; par MM. P. NICOLARDOT et Ch. COFFIGNIER.

(23.8.1921.)

Nous avons examiné l'action des principaux dissolvants sur de nouvelles résines dont nous avons donné précédemment les caractéristiques (2).

Voici les résultats de nos déterminations.

Hopea ricopei.

Alcool éthylique. — La solution est jaune clair. L'insoluble est blanc, cailleboté.

Insoluble 0/0..... 19.80

Alcool méthylique. — Même action que l'alcool éthylique.

Insoluble 0/0..... 17.60

(1) *Cours de Chimie biologique et pathologique*, Paris, 1891.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, t. 1, 1919, p. 579.

Ether ordinaire. — La solution est incolore; l'insoluble est pulvérulent. Il n'y a pas de précipité par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 12.90

Benzène. — Solution jaune; insoluble brun; pas de nouvelle précipitation par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 4.90

Alcool amylique. — Solution jaune clair. La dissolution est presque complète à chaud; précipité gélatineux par refroidissemont.

Insoluble 0/0..... 10.00

Acétone. — Insoluble cailleboté; par refroidissement, nouveau précipité jaune clair.

Insoluble 0/0..... 18.90

Chloroforme. — Solution jaune clair; insoluble brun.

Insoluble 0/0..... 4.50

Tétrachlorure de carbone. — Solution complète et incolore.
Essence de térébenthine. — Solution jaune ; insoluble brun.

Insoluble 0/0..... 9.10

Aniline. — Solution complète et brune.
Acétate d'amyle. — Solution incolore; insoluble brun.

Insoluble 0/0..... 5.00

Aucoumea Klaïneana.

Cette résine est complètement soluble dans tous les dissolvants essayés. Le résidu dans tous les cas est d'environ 4 0/0, uniquement constitué par des matières terreuses.

Dammar Cambodge.

Alcool éthylique. — Solution blanchâtre et trouble ; insoluble volumineux.

Insoluble 0/0..... 34.40

Alcool méthylique. — Solution blanchâtre et trouble; insoluble volumineux.

Insoluble 0/0..... 42.00

Éther ordinaire. — Solution incolore et complète.

Benzène. — Dissolution incolore ; solubilité complète.

Alcool amylique. — Solubilité complète à chaud; précipité gélatineux par refroidissement; difficile à filtrer. Solution blanchâtre.

Insoluble 0/0..... 18.40

Acétone. — Solution blanchâtre; insoluble aggloméré.

Insoluble 0/0..... 35.50

Chloroforme. — Dissolution complète ; liqueur claire.

Tétrachlorure de carbone. — Entièrement soluble; liqueur claire et incolore.

Essence de térébenthine. — Solubilité complète; solution claire et incolore.

Aniline. — Entièrement soluble; solution brun foncé.

Acétate d'amyle. — Dissolution complète; solution jaune très clair.

Aldéhyde benzoïque. — Dissolution complète; solution jaune citron.

DAMMAR BLONDE ROUGE.

(Thorea vulgaris).

Alcool éthylique. — Insoluble blanc, pulvérulent, solution jaune clair.

Insoluble 0/0..... 58.50

Alcool méthylique. — Comme l'alcool éthylique.

Insoluble 0/0..... 65.60

Ether ordinaire. — La résine gonfle à froid; à chaud, insoluble pulvérulent. Solution jaune clair.

Insoluble 0/0..... 64.00

Benzène. — Dissolution complète à chaud; trouble par refroidissement. Solution jaune.

Insoluble 0/0..... 38.70

Alcool amylique. — Gonflement à froid; solubilité complète à chaud. Précipité gélatineux par refroidissement. Solution jaune.

Insoluble 0/0..... 15.00

Acétone. — Insoluble pulvérulent. Solution jaune clair.

Insoluble 0/0..... 53.10

Chloroforme. — Dissolution complète. Solution jaune d'or.

Tétrachlorure de carbone. — Gonflement à froid. La dissolution paraît complète à chaud; précipité par refroidissement. Solution jaune.

Insoluble 0/0..... 65.50

Essence de térébenthine. — Dissolution paraissant complète à chaud; se troublant par refroidissement. Solution jaune.

Insoluble 0/0..... 54.00

Aniline. — Dissolution complète. Solution brune.

Aldéhyde benzoïque. — Dissolution complète. Solution jaune rougeâtre.

Acétate d'amyle. — Dissolution presque complète à chaud. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 33.30

Nous résumons dans le tableau suivant les insolubles trouvés par ébullition.

	Hopea ricopei.	Aucoumea klaineana.	Dammar Cambodge.	Dammar blonde rouge.
Alcool éthylique.....	19.80 %	soluble	34.40 %	58.60 %
— méthylique.....	17.60	»	42.00	65.60
— amylique.....	10.00	»	18.40	15.00
Éther ordinaire.....	12.90	»	soluble	64.00
Chloroforme	4.50	»	»	soluble
Benzène	4.90	»	»	38.70
Acétone.....	18.90	»	35.50	53.10
Essence de térébenthine.	9.10	»	soluble	54.00
Tétrachlorure de carbone	soluble	»	»	65.50
Aldéhyde benzoïque.....	?	»	»	soluble
Aniline.....	soluble	»	»	»
Acétate d'amyle.....	5.00	»	»	33.30

Remarques. — Les caractéristiques de l'Hopea ricopei sont très voisines de celles du Dammar Pontianak; les solubilités sont également analogues et on ne constate d'écarts sensibles qu'avec l'éther et l'alcool méthylique. Cette résine a donc des propriétés analogues à celles d'une variété de Dammar.

La Dammar Cambodge a des caractéristiques se rapprochant de celles des diverses variétés de Dammar avec un indice de

Köttstorfer plus élevé. Ses solubilités se rapprochent de celles des dammars les plus tendres, particulièrement du dammar de Batavia.

L'Aucoumea Klaineana, soluble dans tous les solvants employés, est une résine plus tendre encore que toutes les variétés de Dammar. Elle est tout à fait comparable à l'Aramy de Madagascar.

Quant à la Dammar blonde rouge, dont le chiffre de l'acide et l'indice de Köttstorfer correspondent à peu près à ceux du Dammar Bornéo, elle diffère de tous les types de Dammar connus par son insolubilité élevée dans presque tous les réactifs, en particulier dans l'essence de térébenthine.

En résumé ces résines ne paraissent présenter aucun intérêt particulier dans la fabrication des vernis.

N° 95. — Sur la solubilité de quelques résines de Cochinchine; par MM. P. NICOLARDOT et Ch. COFFIGNIER.

(22.8.1921).

Nous avons indiqué, dans un précédent mémoire (1), les caractéristiques d'un certain nombre de résines de Cochinchine.

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus en déterminant de quelle façon se comportent ces résines vis-à-vis des principaux dissolvants.

HOPEA ODORATA

(Chaï vao ven.)

Alcool éthylique. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent.

Insoluble 0/0..... 39.80

Alcool méthylique. — Même action que l'alcool éthylique.

Insoluble 0/0..... 44.70

Éther ordinaire. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent; pas de nouvelle précipitation par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 30.30

Benzène. — Solution jaune paille; insoluble gélatineux.

Insoluble 0/0..... 43.70

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1920, t. 27, p. 71.

Alcool amylique. — A chaud, solution jaune et dissolution presque complète. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 23.70

Acétone. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent; pas de nouvelle précipitation par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 25.30

Chloroforme. — Solution jaune; insoluble brun, pas de précipité par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 16.10

Tétrachlorure de carbone. — Solution jaune trouble, incomplète; l'insoluble augmente par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 39.20

Essence de térébenthine. — N'a qu'une action de gonflement.

Insoluble 0/0..... 100.00

Aniline. — Solution brune; insoluble brun.

Insoluble 0 0..... 4.70

Aldéhyde benzoïque. — Dissolution jaune, presque complète à chaud.

Insoluble 0/0..... 3.20

Acétate d'amyle. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent, jaune foncé. Par refroidissement, précipité gélatineux, jaune clair.

Insoluble 0/0..... 20.50

HOPEA DEALBATA

(Chaï sean seahn.)

Alcool éthylique. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent, augmente par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 51.20

Alcool méthylique. — Comme avec l'alcool éthylique.

Insoluble 0/0..... 46.30

Éther ordinaire. — Solution jaune clair; insoluble blanc, pulvérulent.

Insoluble 0/0..... 40.00

Benzène. — Solution jaune; insoluble peu important à chaud; précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 35.00

Alcool amylique. — Dissolution complète à l'ébullition, solution jaune. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 19.00

Acétone. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent.

Insoluble 0/0..... 41.60

Chloroforme. — Dissolution complète; solution jaune.

Tétrachlorure de carbone. — Solution jaune paille; insoluble volumineux.

Insoluble 0/0..... 50.10

Essence de térébenthine. — A froid, la résine gonfle; solution jaune trouble à chaud; précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 46.60

Aniline. — Dissolution complète; solution brune.

Aldéhyde benzoïque. — Dissolution complète à chaud; trouble par refroidissement. Solution jaune foncé, difficile à filtrer.

Insoluble 0/0..... 5.00

Acétate d'amyle. — Gonflement à froid; dissolution complète à l'ébullition; précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 28.30

SHOREA VULGARIS

(Chaï xanh.)

Alcool éthylique. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent.

Insoluble 0/0..... 51.30

Alcool méthylique. — Comme avec l'alcool éthylique.

Insoluble 0/0..... 45.90

Éther ordinaire. — Solution très pâle; insoluble pulvérulent.

Insoluble 0/0..... 44.00

Benzène. — Dissolution presque complète à chaud; dépôt gélatineux par refroidissement; solution jaune paille.

Insoluble 0/0..... ... 42.00

Alcool amylique. — A chaud, dissolution presque complète, se troublant par refroidissement; solution jaune.

Insoluble 0/0..... 17.90

Acétone. — Solution jaune clair; insoluble cailleboté.

Insoluble 0/0..... 16.70

Chloroforme. — Dissolution complète; solution jaune.

Tétrachlorure de carbone. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent à chaud; précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 68.00

Essence de térébenthine. — A chaud, la dissolution est presque complète; solution jaune paille. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 57.10

Aniline. — Dissolution complète à chaud; léger dépôt par refroidissement; solution brune.

Insoluble 0/0..... . 1.80

Aldéhyde benzoïque. — Dissolution complète; solution jaune.

Acétate d'amyle. — Presque entièrement soluble à chaud; précipité jaune clair, gélatineux, par refroidissement. Solution jaune.

Insoluble 0/0..... 25.50

SHOREA HYPOCHRA

(Chaï sen ven.)

Alcool éthylique. — Solution jaune paille; insoluble pulvérulent.

Insoluble 0/0..... 28.40

Alcool méthylique. — Comme l'alcool éthylique.

Insoluble 0/0..... 29.20

Éther ordinaire. — Solution jaune clair; insoluble gélatineux.

Insoluble 0/0..... 87.50

Benzène. — Solution jaune paille; insoluble gélatineux; léger trouble par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 32.60

Alcool amylique. — Solution jaune; insoluble à chaud pulvérulent; précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 14.30

Acétone. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent.

Insoluble 0/0..... 29.00

Chloroforme. — Dissolution complète; solution jaune.

Tétrachlorure de carbone. — Insoluble gélatineux à chaud; précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 69.50

Essence de térébenthine. — La résine gonfle sans paraître se dissoudre.

Insoluble 0/0..... 91.00

Aniline. — Dissolution complète; solution brun foncé.

Aldéhyde benzoïque. — Dissolution complète; solution jaune.

Acétate d'amyle. — A chaud, la dissolution est presque complète; solution jaune. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 40.20

THOREA THORELLI

(Chaï vang.)

Alcool éthylique. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent.

Insoluble 0/0..... 30.20

Alcool méthylique. — Comme l'alcool éthylique.

Insoluble 0/0..... 26.70

Éther ordinaire. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent.

Insoluble 0/0..... 44.40

Benzène. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent.

Insoluble 0/0..... 18.50

Alcool amylique. — Solution jaune, insoluble peu notable mais précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 18.90

Acétone. — Solution jaune clair; insoluble pulvérulent.

Insoluble 0/0..... 27.00

Chloroforme. — La dissolution paraît complète à chaud; solution jaune; précipité par refroidissement, difficile à filtrer.

Insoluble 0/0..... 18.30

Tétrachlorure de carbone. — Insoluble gonflé à chaud, trouble par refroidissement; solution jaune clair.

Insoluble 0/0..... 24.70

Essence de térébenthine. — Comme le tétrachlorure de carbone.

Insoluble 0/0..... 22.00

Aniline. — Dissolution presque complète à chaud, solution brune. Précipité par refroidissement, filtration très difficile.

Insoluble 0/0..... 21.50

Aldéhyde benzoïque. — Complètement soluble à chaud, solution jaune foncé; précipité par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 20.60

Acétate d'amyle. — Presque entièrement soluble à chaud, solution jaune; précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 26.40

HOPEA PIERREI

(Chaï tun Kien.)

Alcool éthylique. — Insoluble blaac, pulvérulent, volumineux; solution jaune clair se troublant par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 49.90

Alcool méthylique. — Comme l'alcool éthylique.

Insoluble 0/0..... 47.60

Éther ordinaire. — Une partie de l'insoluble est pulvérulent, peu coloré, l'autre partie est gonflée, de couleur foncée, solution jaune clair.

Insoluble 0/0..... 53.00

Benzène. — Dissolution complète à chaud, solution jaune foncé. Précipité par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 36.40

Alcool amylique. — Presque entièrement soluble à froid, solution jaune paille. La liqueur se trouble à l'ébullition; précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 18.90

Acétone. — Insoluble blanc, pulvérulent. Solution jaune clair.

Insoluble 0/0..... 46.00

Chloroforme. — Dissolution complète à chaud; trouble par refroidissement, solution jaune d'or; filtration difficile.

Insoluble 0/0..... 14.20

Tétrachlorure de carbone. — Peu d'insoluble à chaud; solution jaune paille. Précipité pulvérulent par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 39.50

Essence de térébenthine. — Peu d'insoluble à chaud; solution jaune. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 51.90

Aniline. — Dissolution complète; solution brun clair à froid, brun foncé à chaud.

Aldéhyde benzoïque. — Dissolution complète; solution jaune d'or.

Acétate d'amyle. — Dissolution complète à chaud; solution jaune. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 18.70

ANISOPTERA

(Chaï ven ven.)

Alcool éthylique. — Insoluble pulvérulent; solution jaune clair.

Insoluble 0/0..... 41.40

Alcool méthylique. — Comme l'alcool éthylique.

Insoluble 0/0..... 45.30

Éther ordinaire. — Insoluble pulvérulent; solution jaune pâle. Trouble par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 36.90

Benzène. — Insoluble gélatineux, augmentant par refroidissement; solution jaune.

Insoluble 0/0..... 49.00

Alcool amylique. — Insoluble pulvérulent; solution jaune clair. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 34.00

Acétone. — Insoluble pulvérulent; solution jaune clair.

Insoluble 0/0..... 38.00

Chloroforme. — Insoluble gonflé; solution peu colorée.

Insoluble 0/0..... 74.10

Tétrachlorure de carbone. — Insoluble gonflé; solution jaune. Trouble par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 44.60

Essence de térébenthine. — Insoluble gélatineux; solution jaune.

Insoluble 0/0..... 38.20

Aniline. Dissolution complète à chaud; solution brune. Trouble par refroidissement; filtration très difficile.

Insoluble 0/0..... 21.80

Aldéhyde benzoïque. — A chaud, dissolution presque complète; solution jaune. Trouble par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 17.40

Acétate d'amyle. — Dissolution complète à chaud; précipité gélatineux par refroidissement; filtration très difficile.

Insoluble 0/0..... 39.20

NATICA ASTROTICA

(Chaï tan san Kang.)

Alcool éthylique. — Insoluble blanc, pulvérulent, volumineux; solution jaune clair.

Insoluble 0/0..... 47.80

Alcool méthylique. — Comme l'alcool éthylique.

Insoluble 0/0..... 47.60

Ether ordinaire. — Insoluble pulvérulent et gélatineux; solution jaune pâle.

Insoluble 0/0..... 43.60

Benzène. — Peu d'insoluble à chaud, augmente par refroidissement. Solution jaune.

Insoluble 0/0..... 33.40

Alcool amylique. — Dissolution complète à chaud; précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 24.70

Acétone. — Insoluble pulvérulent; solution jaune clair.

Insoluble 0/0..... 48.10

Chloroforme. — Dissolution complète; solution jaune paille.

Tétrachlorure de carbone. — Peu d'insoluble pulvérulent à chaud; solution jaune. Précipité par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 45.20

Essence de térébenthine. — Dissolution complète à chaud; solution jaune. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 52.70

Aniline. — Dissolution complète à chaud; trouble léger par refroidissement. Solution brune.

Insoluble 0/0..... 4.50

Aldéhyde benzoïque. — Dissolution complète. Solution jaune.

Acétate d'amyle. — Dissolution complète à chaud; gonflement à froid. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 49.40

RÉSINE DE PIN DE CHINE

(Pinus tunbergia. Nhua Thong.)

Alcool éthylique. — Insoluble pulvérulent; solution jaune.

Insoluble 0/0..... 21.50

Alcool méthylique. — Comme l'alcool éthylique.

Insoluble 0/0..... 20.10

Ether ordinaire. — Insoluble pulvérulent; solution jaune clair.

Insoluble 0/0..... 19.30

Benzène. — Insoluble gélatineux; solution jaune paille.

Insoluble 0/0..... 16.30

Alcool amylique. — Insoluble pulvérulent, jaune foncé; solution jaune clair. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 12.00

Acétone. — Insoluble floconneux; solution jaune paille.

Insoluble 0/0..... 15.50

Chloroforme. — Dissolution complète à chaud; léger dépôt par refroidissement. Solution jaune foncé.

Insoluble 0/0..... 5.00

Tétrachlorure de carbone. — Insoluble pulvérulent; solution jaune paille. Précipité gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 56.30

Essence de térébenthine. — Dissolution presque complète à chaud; solution jaune paille. Insoluble gélatineux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 32.10

Aniline. — Dissolution presque complète à froid. A chaud, solution brune; léger insoluble.

Insoluble 0/0..... 4.20

Aldéhyde benzoïque. — Dissolution complète à froid. A chaud, solution jaune.

Acétate d'amyle. — Dissolution presque complète à chaud; solution jaune foncé. Précipité floconneux par refroidissement.

Insoluble 0/0..... 7.20

Nous résumons dans les tableaux ci-dessous les insolubles par ébullition :

	Hopea odorata.	Hopea dealbata.	Shorea vulgaris.
Alcool éthylique.....	39.80 %	51.20 %	51.30 %
— méthylique.....	44.70	46.30	45.90
— amylique..... ..	23.70	19.00	17.90
Éther ordinaire.....	30.30	40.00	44.00
Chloroforme	16.10	soluble	soluble
Benzène.....	43.70	35.00	42.00
Acétone	25.30	41.60	16.70
Essence de térébenthine	100.00	46.60	57.10
Aldéhyde benzoïque	3.20	5.00	soluble
Aniline.....	4.70	soluble	1.80
Acétate d'amyle	20.50	28.80	25.50
Tétrachlorure de carbone ...	39.20	50.10	68.00

	Shorea hypochra.	Thorea thorelli.	Hopea pierrei.
Alcool éthylique.....	28.40 %	30.20 %	49.90 %
— méthylique.....	29.20	26.70	47.60
— amylique.....	14.30	18.90	18.90
Éther ordinaire.....	87.50	44.40	53.00
Chloroforme	soluble	18.30	14.20
Benzène.....	32.60	18.50	36.40
Acétone	29.00	27.00	46.00
Essence de térébenthine	91.00	22.00	51.90
Aldéhyde benzoïque	soluble	20.60	soluble
Aniline.....	»	21.50	soluble
Acétate d'amyle	40.20	26.40	18.70
Tétrachlorure de carbone ...	69.50	24.70	39.50

	Anisoptera.	Natica astrotica.	Résine de pin de Chine.
Alcool éthylique	41.40 %	47.80 %	21.50 %
— méthylique	45.30	47.60	20.10
— amylique	34.00	24.70	12.00
Éther ordinaire	36.90	43.60	19.30
Chloroforme	74.10	soluble	5.00
Benzène	49.00	33.40	16.30
Acétone	38.00	48.10	15.50
Essence de térébenthine	38.20	52.70	32 10
Aldéhyde benzoïque	17.40	soluble	soluble
Aniline	21.80	4.50	4.20
Acétate d'amyle	39.20	49.40	7.20
Tétrachlorure de carbone	44.60	45.20	56.30

Remarques. — La résine de pin de Chine se différencie de toutes les autres par ses caractéristiques et par l'action des dissolvants qui est beaucoup moins marquée. Toutefois, bien qu'étant une résine de pin, elle ne ressemble en rien aux colophanes française ou exotiques, sclubles dans presque tous les réactifs et ayant un point de fusion plus bas.

Si on excepte le thorea thorelli, dont le point de fusion est très bas, toutes les autres résines apparaissent comme des résines demi-dures dont il serait intéressant de faire une étude pratique. Leurs caractères généraux permettent de supposer qu'elles ne donneront jamais des vernis de premier ordre, mais laisse espérer que leur utilisation conduirait à l'obtention de bons vernis courants.

SUR QUELQUES SELS ACIDES ET POLYACIDES

(Camphorates, oxalates, benzoates)

Conférences faites au Collège de France
(Laboratoire de M. le professeur MOUREU)

Par M. Philippe LANDRIEU

Les sels complexes qui font l'objet du présent exposé font partie d'une classe de complexes de même nature que les sels doubles.

Cette classe comprend tous les sels acides et polyacides qui peuvent être considérés comme formés par l'union d'une ou plusieurs molécules de sel neutre avec une ou plusieurs molécules de l'acide qui a formé le sel.

Notre étude a porté sur les sels d'un certain nombre d'acides organiques, elle a été commencée avant la guerre sous la direction de M. Jungfleisch (1) et nous l'avons continuée dans le laboratoire de M. le professeur Moureu, au Collège de France.

* * *

On connaît déjà un grand nombre de ces sels acides complexes. C'est ainsi que l'on peut citer en chimie minérale les fluorhydrates de florures étudiés par Berzelius et Moissan, les azotates acides étudiées par Ditte et par Engel, les chlorhydrates de chlorures et en particulier les chlorhydrates de chlorure ferrique dont Roozebom et Schreinemakers ont fait une étude magistrale.

(1) E. Jungfleisch et Ph. Landrieu, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1914, 1er mémoire, p. 5; 2e mémoire, p. 333. — E. Jungfleisch et Ph. Landrieu *C. R.*, t. **158**, 1914, p. 1309. — Ph. Landrieu, *C. R.*, t. **170**, 1920, p. 1452 et t. **171**, 1920, p. 1066.

Des sels acides complexes de l'acide sulfurique furent préparés par Marignac (quadrisulfate $3SO^4Na^2$, SO^2H^2) et par Lescœur ($3SO^4H^2$, SO^4Na^2).

Un grand nombre de borates, de vanadates, de silicates acides doivent un jour rentrer dans cette classe de complexes.

En chimie organique, la connaissance des sels acides complexes n'était guère développée.

En dehors des travaux de Berthelot et de Dunoingham sur les acétates acides, et du travail de Hoïtsema sur les hippurates et les salicylates acides, aucune étude d'ensemble n'avait, sur ce point, été entreprise.

Il semble que les organiciens, dominés par la notion des valences et préoccupés de donner une représentation de la molécule chimique conforme à ces notions, aient délaissé ces sels complexes composés de plusieurs molécules, et que l'on ne pouvait, comme à l'ordinaire, représenter par un édifice moléculaire unique.

* * *

Il était néanmoins intéressant d'en entreprendre l'étude, et c'est ce qu'a pensé M. E. Jungfleisch quelque temps avant la guerre, lorsque au cours de travaux sur les camphorates, auxquels j'avais l'honneur de collaborer, nous nous aperçumes que l'acide camphorique donnait, avec les métaux alcalins et alcalino terreux une grande richesse de sels polyacides (tétracamphorate monopotassique, tricamphorate monosodique, dicamphorate hémibarytique, etc., etc...).

Jusqu'ici on avait décrit un à un divers sels acides complexes, on avait indiqué des modes de préparation, mais, en dehors du travail de Rooseboom et de Schreinemakers sur les chlorures ferriques, aucune étude systématique n'avait été faite sur les conditions de formation de ces sels complexes.

Nous avons pensé qu'il était intéressant de connaître la totalité des sels acides et polyacides qu'un acide peut donner avec un même métal et de déterminer dans quelles limites de concentration d'acide et de sel neutre se précipite un sel acide donné ; nous avons pensé, en outre, qu'il devait être profitable d'appliquer à l'étude de ces sels complexes la méthode qui avait été employée par Vant'hoff et ses élèves pour l'étude des sels doubles et de se servir d'une représentation graphique pour exprimer la composition des eaux-mères en équilibre avec un précipité donné. Nous avons abouti ainsi à étudier les états d'équilibre d'un système

formé de trois constituants : le sel neutre, l'acide et l'eau, système divariant (la pression étant fixée), lorsqu'on a une phase liquide et une phase solide et monovariant si l'on a une phase liquide et deux phases solides.

Comme nous ne cherchions pas à faire une étude physico-chimique complète d'un équilibre donné, mais à déterminer les conditions de production d'un grand nombre de sels acides, nous avons pensé qu'au lieu de porter notre effort sur l'étude générale des surfaces correspondant aux différentes phases solides, pour des températures variables, étude longue, laborieuse et comportant toujours une certaine inexactitude, il était préférable d'étudier avec précision les conditions de formation d'un grand nombre de sels acides et polyacides *à la température ordinaire*.

Nous nous sommes, en ce cas, trouvés, pour la représentation graphique, devant une série d'isothermes qu'il est facile, comme on le verra plus loin, de tracer avec exactitude.

Ces courbes isothermes représentent la composition des eaux-mères en équilibre, à la température ordinaire, avec un précipité, dans un système formé par l'eau, le sel neutre et l'acide. Pour les tracer, nous avons porté en abscisses le nombre de grammes de sel neutre et en ordonnées le nombre de grammes d'acide contenus dans 100 grammes d'eau-mère.

Ces courbes se présentent comme formées d'un certain nombre de parties se rapprochant plus ou moins de droites et se raccordant les unes aux autres par des points anguleux.

Chacune de ces portions de courbe représente la composition variable des eaux-mères en équilibre avec un même précipité.

Le long de chacune de ces portions, le système est univariant et le précipité doit donc être considéré *comme formant une phase solide unique*.

Aux points anguleux de raccordement ou de transition, le système est invariant; le nombre des phases solides est de deux; l'eau-mère, dont la composition est représentée par le point de transition, est en équilibre avec les deux précipités *voisins* qui peuvent coexister.

Prenons par exemple la courbe représentant la formation des camphorates lithiniques à la température de 15° (*fig.* 1, II, camphorates de lithium).

Nous partons d'un point A représentant la solubilité de l'acide camphorique pur dans l'eau; nous avons au point A 0 gramme de camphorate neutre. En nous déplaçant sur la courbe vers la droite, nous parcourons un certain nombre de portions de droite

representant chacune les compositions d'eaux-mères en équilibre avec une phase solide unique et nous arrivons au point F représentant la solubilité du camphorate neutre de lithium pur dans l'eau avec 0 gramme d'acide camphorique.

A partir du point A, la première partie de la courbe AB correspond à la précipitation de l'acide camphorique pur. On voit que la solubilité de l'acide camphorique croît lorsque la teneur des eaux-mères en camphorate neutre augmente.

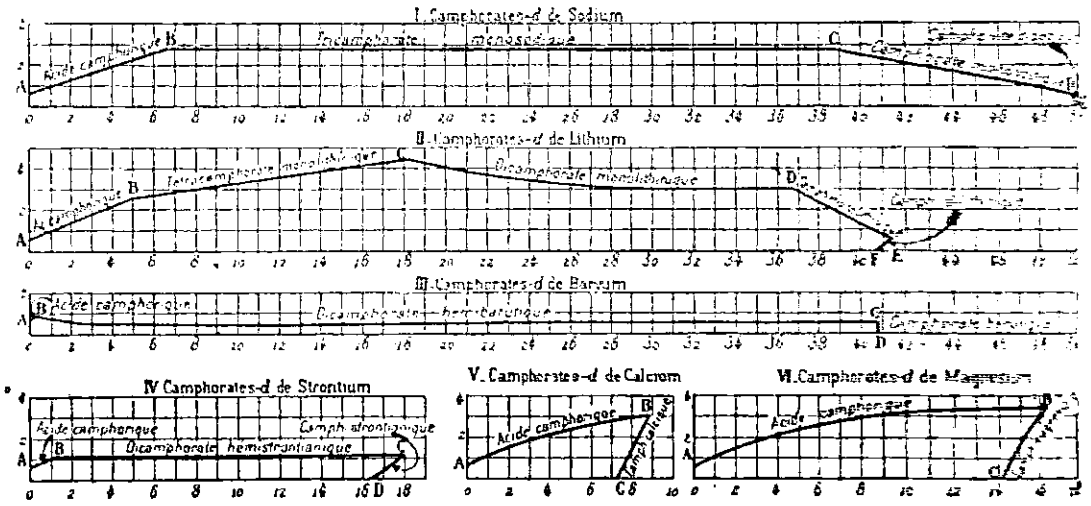


Fig. 1.

En suivant la courbe, nous arrivons à une deuxième portion de courbe BC représentant les eaux-mères en équilibre avec un précipité formé de tétracamphorate monolithinique ($3C^{10}H^{16}O^4$, $C^{10}H^{15}O^4Li$). Les deux portions de courbe se raccordent au point B; en ce point coexistent les deux phases solides, acide camphorique, tétracamphorate.

En continuant le long de la courbe, après le tétracamphorate, apparaît le dicamphorate molithinique ($C^{10}H^{16}O^4$, $C^{10}H^{15}O^4Li$) qui se précipite le long de la courbe CD, puis vient le camphorate monolithinique, ou camphorate acide ordinaire, qui se précipite le long de DE, et enfin le camphorate neutre qui se précipite, suivant la courte portion de courbe EF, d'eaux-mères ayant encore une certaine teneur en acide camphorique.

* * *

Comment arrive-t-on à tracer ces courbes? On les trace par points. On prépare des mélanges avec l'eau des deux composants. Dans le cas dont nous venons de parler, on fait avec l'eau des mélanges de camphorate neutre de lithium et d'acide campho-

rique donnant un précipité solide soit par dissolution à chaud et refroidissement, soit par dissolution et évaporation, soit enfin par contact et dissolution à la température ordinaire. On laisse en vase clos l'eau-mère et le précipité en contact pendant suffisamment longtemps pour que l'équilibre s'établisse. On dose ensuite la quantité d'acide et de sel neutre se trouvant dans 100 gr. d'eau-mère. On fait les mêmes dosages dans le précipité (1).

On a ainsi les coordonnées d'un point de la courbe et la nature du précipité solide.

En rassemblant tous les points, on arrive à tracer la courbe.

Comme chaque portion de courbe ne s'éloigne généralement pas beaucoup d'une droite, on pourrait arriver à déterminer les points de transition par l'intersection de ces pseudo-droites. Ce procédé ne permettrait pas de connaître avec exactitude la place de ces points qui sont évidemment les points importants.

Nous avons eu recours, pour la détermination des points de transition, à une autre méthode reposant sur quelques considérations simples inspirées par les travaux de Schreinemakers (2) et que nous allons brièvement exposer.

Considérons une eau-mère sursaturée ayant une composition représentée par un point de coordonnées X et Y, c'est-à-dire que l'eau-mère contient pour 100 grammes X grammes et Y grammes de chacun des constituants, par exemple d'acide camphorique et de camphorate neutre de lithium.

Supposons qu'il se précipite de cette eau-mère sursaturée un sel contenant par gramme une fraction a gramme de camphorate neutre et b gramme d'acide camphorique. Supposons qu'il se précipite p grammes de ce sel; l'eau-mère prendra une composition qui sera représentée par un point de coordonnées x et y.

Comme il s'est précipité ap de camphorate neutre et bp d'acide camphorique on a pour les nouvelles coordonnées :

$$x = \frac{X - ap}{100 - p} 100 \qquad y = \frac{Y - bp}{100 - p} 100$$

en éliminant p on en tire :

$$\frac{X - x}{100\,a - x} = \frac{Y - y}{100\,b - y}$$

(1) Ces dosages sont faciles. On fait un titrage alcalimétrique de l'acide. On évapore ensuite à sec. On déduit du poids du résidu sec celui qui correspond à l'acide neutralisé par titrage.

On vérifie les résultats trouvés en dosant le métal à l'état de sulfate par calcination.

(2) Schreinemakers, *Zeit. f. Phys. Ch.*, t. **11**, 1893, p. 109.

C'est l'équation d'une droite qui passe par le point X et Y et par le point de coordonnées 100 *a* et 100 *b*, c'est-à-dire par le point qui représente la quantité de camphorate neutre et d'acide camphorique se trouvant dans 100 grammes du sel qui s'est précipité.

Donc quand une eau-mère laisse déposer un sel, le point représentant la suite des compositions que prend cette eau-mère au fur et à mesure de la précipitation de ce sel, parcourt une droite qui passe par le point représentant la composition initiale de l'eau-mère et par le point représentant la composition du corps qui se précipite.

Reprenons maintenant une de nos courbes, celle des camphorates acide de lithium, par exemple, et marquons les points représentant la composition pour 100 gr. des différentes phases solides qui se précipitent (*fig.* 2), soit :

G. Acide camphorique :

Pour 100 gr. :	acide camphorique..... ...	100 gr
—	camphorate neutre de Li	0

H. Tétracamphorate monolithinique :

Pour 100 gr. :	acide camphorique	86,8 gr
—	camphorate neutre de Li	13,2

I. Dicamphorate monolithinique :

Pour 100 gr. :	acide camphorique.....	73,8 gr
—	camphorate neutre de Li	26,2

J. Camphorate monolithinique :

Pour 100 gr. :	acide camphorique	48,5 gr
—	camphorate neutre de Li	51,5

K. Camphorate neutre de Li :

Pour 100 gr. :	acide camphorique.....	0 gr
—	camphorate neutre de Li	100

Joignons ensuite chacun de ces points aux points de transition qui limitent la portion de courbe le long de laquelle se précipite la phase qu'il représente; nous divisons ainsi le plan en un certain nombre de triangles GAB, HBC, etc., et de surfaces intertriangulaires GBH.HCI, etc.

Toutes les solutions ayant une composition représentée par un point situé à l'intérieur d'un triangle précipitent des sels dont la composition est donnée par le sommet du triangle.

Les solutions dont la composition est représentée par un point placé à l'intérieur d'un espace intertriangulaire précipitent un mélange de deux sels voisins et après précipitation prennent la composition correspondant au point de transition en équilibre avec les deux phases solides. Donc :

1° *Des solutions ayant des compositions initiales différentes mais représentées par des points placés à l'intérieur d'un triangle*

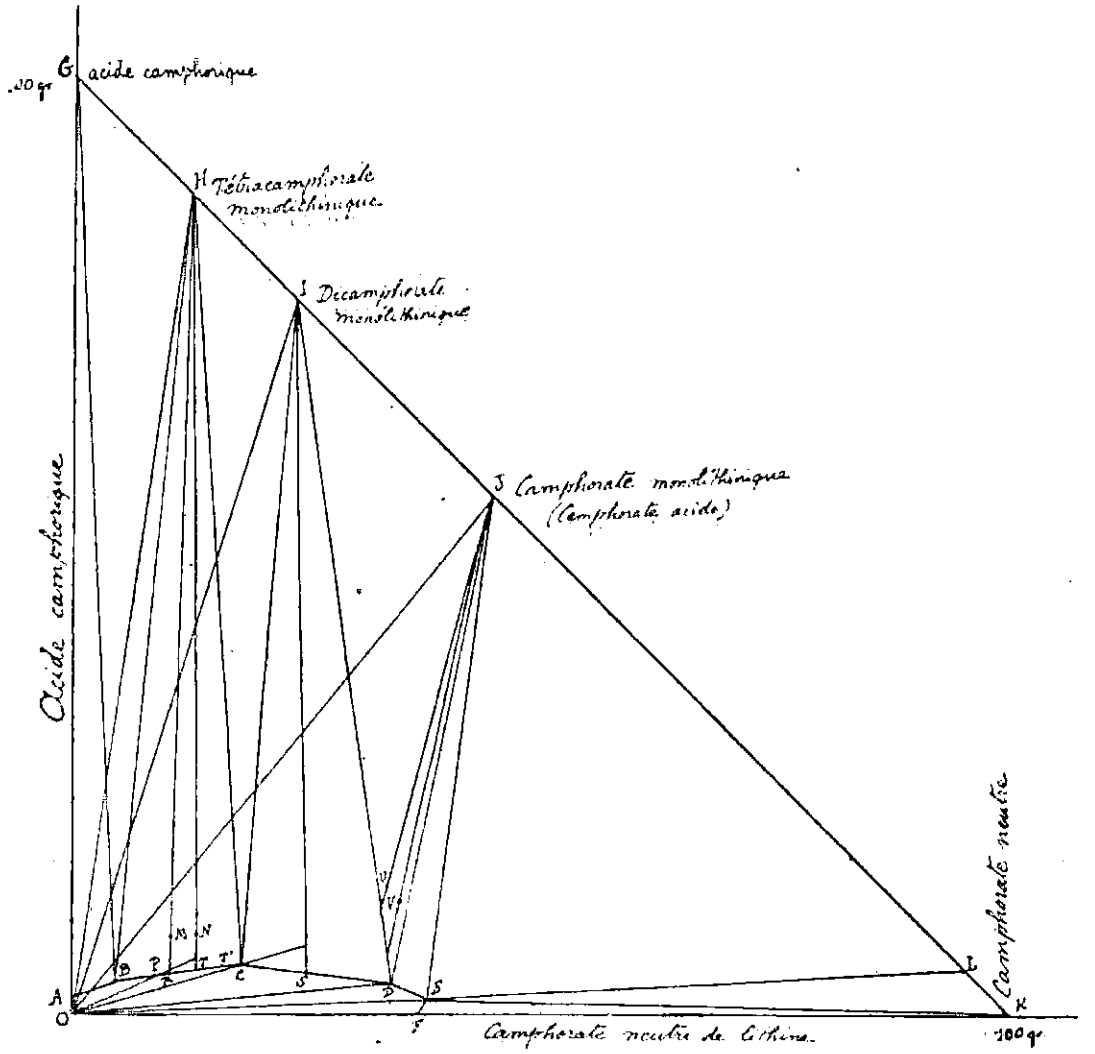


Fig. 2.

(M et N, *fig. 2*) *donnent, après précipitation, des eaux-mères de composition différente* R et T *et des précipités de composition identique* (tétracamphorate monolithinique).

2° *Des solutions ayant des solutions initiales différentes mais représentées par des points placés dans un espace intertriangulaire donnent, après précipitation, des eaux-mères de composition identique et des précipités de composition différente :* Ainsi les solutions représentées par les points U et V (*fig.* 2) donnent, après précipitation, une eau-mère représentée par le point D.

On en conclut que si dans les différentes solutions que l'on a préparées pour tracer la courbe par points, il s'en trouve 2 ou plusieurs qui donnent, après précipitation, des eaux-mères de composition identique, ces compositions identiques correspondent aux points de transition.

On est d'ailleurs guidé par l'allure générale de la courbe sur la situation approximative des points de transition et l'on arrive à déterminer presque à coup sûr les deux solutions donnant après précipitation les eaux-mères de composition identique correspondant aux points de transition.

Voici quelques exemples pris dans l'établissement des courbes des camphorates et des benzoates.

Détermination du point de transition entre acide camphorique et tricamphorate monosodique.

Nous sommes partis de deux solutions ayant pour composition :

Acide camphorique	5gr,1 et 6gr,5	pour 100 gr. de solution
Camphorate neutre de Na	8,2 et 9,6	—

Nous sommes, après précipitation et équilibre à 15°, arrivés à des eaux-mères ayant pour composition :

Acide camphorique	2gr,91 et 2gr,98	pour 100 gr. de solution
Camphorate neutre de Na	7,84 et 7,90	—

Figure 1, courbe I, point B.

Détermination du point de transition entre acide benzoïque et dibenzoate monopotassique. (Voir courbes des benzoates, *fig.* 5.)

Nous sommes partis de deux solutions ayant pour composition :

Acide benzoïque.....	4gr,85 et 5gr,75	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de K	6,40 et 7,51	—

Nous sommes arrivés à des eaux mères ayant pour composition à 16° :

Acide benzoïque.....	0gr,296 et 0gr,292	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de K	4,56 et 4,59	—

Figure 5, point B.

* * *

La méthode que nous venons d'exposer pour la détermination des points de transition a de grands avantages sur celle qui consiste à mettre les deux sels voisins en contact avec l'eau pure et

à attendre l'établissement de l'équilibre. Cette dernière méthode peut se trouver gravement en défaut et l'état final peut être tout différent de celui que l'on attendait.

Nous nous sommes assurés, en effet, par une longue suite de déterminations sur les corps que nous avons étudiés jusqu'ici, que l'état final d'un système formé par l'eau et deux composants dépend toujours de la composition que prendrait ce système *si tous les éléments étaient dissous*.

On arrive donc au même résultat final en partant d'un certain poids d'acide, de sel neutre et d'eau, soit qu'on fasse dissoudre le tout par la chaleur et qu'on laisse le précipité se former par refroidissement, soit que l'on ajoute l'eau pure sur les corps cristallisés et pulvérisés et que l'on attende, sans modifier la température, que l'équilibre se soit établi par contact (on hâte l'établissement de cet équilibre par l'agitation).

Au lieu de mettre en contact avec l'eau pure les composants cristallisés, par exemple, le camphorate de lithium et l'acide camphorique, on aurait pu partir des sels complexes eux-mêmes ou de leur mélange, par exemple de tétracamphorate et de dicamphorate de lithium, l'état final ne dépendra pas des corps mis en présence de l'eau, mais de la position qu'aurait, par rapport à la courbe, le point représentant la composition du système initial *si tous les corps étaient dissous*. Suivant que ce point sera placé dans tel triangle ou dans tel espace intertriangulaire, l'état final sera composé d'un précipité donné en équilibre avec une eau mère de composition donnée.

C'est ainsi que le précipité final peut être tout à fait différent du mélange ou du corps que l'on a mis au début en contact avec l'eau, bien qu'à aucun moment la dissolution n'ait été complète.

En particulier si, dans le but de déterminer un point de transition, on met un mélange de sels voisins en contact avec l'eau, l'état final du système peut différer suivant les proportions respectives de l'eau et des sels composant le mélange.

Nous donnons ci-dessous les résultats d'un certain nombre d'expériences confirmant ce que nous venons d'exposer :

Comparaison de l'état final quand, partant d'un même état initial, on arrive à l'état final par les deux voies différentes suivantes :

A) On dissout tous les composants par élévation de température et on laisse le précipité se produire par refroidissement.

B) On met les composants en contact avec l'eau pure jusqu'à l'établissement de l'équilibre à la température ordinaire (avec agitation).

Expériences sur les camphorates de lithium.

Expérience I.

Etat initial :

	gr
Acide camphorique	10
Camphorate neutre	21
Eau	69
	100

État final à 15°. — 1° Suivant A :

Composition de l'eau-mère :

	gr	
Acide camphorique	3,99	pour 100 gr. de solution
Camphorate neutre de Li	20,56	—

Nature du précipité :

Dicamphorate monolithinique.

2° Suivant B :

Composition de l'eau-mère :

	gr	
Acide camphorique	3,92	pour 100 gr. de solution
Camphorate neutre de Li	20,48	—

Nature du précipité :

Dicamphorate monolithinique.

Expérience II.

État initial :

	gr
Camphorate monolithinique	19,20
Eau	80,80
	100,00

ce qui correspond à un état initial, tous corps dissous, de composition :

	gr	
Acide camphorique	9,30	pour 100 gr. de solution
Camphorate neutre de Li	9,90	—

État final à 16-17°. — 1° Suivant A :

Composition de l'eau-mère :

	gr	
Acide camphorique	3,06	pour 100 gr. de solution
Camphorate neutre de Li	9,12	—

Nature du précipité :

Tétracamphorate monolithinique.

2° Suivant B :

Composition de l'eau-mère :

Acide camphorique.....	3gr,10	pour 100 gr. de splution
Camphorate neutre de Li.....	9,20	—

Nature du précipité :

Tétracamphorate monolithinique.

Expériences sur les benzoates.

Expérience III.

État initial :

Dibenzoate monopotassique.....	10gr,70
Acide benzoïque.....	1,40
Eau.....	87,90
	100,00

ce qui correspond, tous corps dissous, à une solution de composition :

Acide benzoïque.....	6 gr.	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de K.,.....	6	—

État final à 18°. — 1° Suivant A :

Composition de l'eau-mère :

Acide benzoïque.....	0gr,29	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de K.....	4,52	—

Nature du précipité :

Mélange d'acide benzoïque et de dibenzoate monosodique.

2° Suivant B :

Composition de l'eau-mère :

Acide benzoïque.....	0gr,27	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de K.....	4,55	—

Nature du précipité :

Mélange d'acide beuzoïque et de dibenzoate monosodique.

Expérience IV.

État initial :

Dibenzoate monopotassique	3gr,57
Acide benzoïque.....	1,43
Eau.....	95,00
	100,00

ce qui correspond à une solution initiale, pour tous les corps dissous, ayant la composition :

Acide benzoïque.....	3 gr.
Benzoate neutre de K.....	2

État final à 18°. — Suivant A :

Composition de l'eau-mère :

Acide benzoïque.....	0gr,24	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de K.....	2,19	—

Nature du précipité :

Acide benzoïque pur.

2° Suivant B :

Composition de l'eau-mère :

Acide benzoïque.....	0gr,20	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de K.....	2,10	—

Nature du précipité :

Acide benzoïque pur.

Nous avons fait un grand nombre d'expériences analogues aux précédentes et toutes ont confirmé ce fait que l'état final dépend de la composition qu'aurait le système initial, si tous les corps étaient dissous.

On voit, en particulier dans les expériences III et IV ci-dessus, que bien que l'on soit parti, dans l'une comme dans l'autre, d'un mélange de dibenzoate monopotassique et d'acide benzoïque, le précipité final est, dans l'expérience III, un mélange d'acide et de dibenzoate, tandis que dans l'expérience IV, le mélange primitif avait disparu pour faire place à de l'acide benzoïque pur.

Il faut donc se défier de la méthode qui consiste a déterminer les points de transition en mettant en contact avec l'eau le mélange des sels voisins, et nous pensons que la méthode que nous avons proposée lui est préférable.

Les points de transitions étant déterminés, ainsi qu'un certain nombre de points de la courbe elle-même, il est facile de tracer cette courbe et d'obtenir l'ensemble des précipités qui se forment depuis l'acide jusqu'au sel neutre. On connaît en même temps avec précision les limites de concentration en acide et en sel neutre dans lesquels se précipite un sel acide ou polyacide donné.

Camphorates acides et polyacides.

Si nous revenons maintenant à l'étude des sels acides des différents camphorates, nous voyons que pour *les camphorates acides de sodium*, la courbe est formée de 4 parties (1) (*fig.* 1, I), la première partie correspond à la précipitation de *l'acide camphorique pur*.

La deuxième à celle du tricamphorate monosodique ($2C^{10}H^{16}O^4$, $C^{10}H^{15}O^4Na$).

La troisième à celle du camphorate monosodique ou camphorate acide ordinaire ($C^{10}H^{15}O^4Na$).

La quatrième au camphorate neutre pur (cette partie est très courte).

Camphorates de potassium. — Après l'acide camphorique pur, apparaît un tétracamphorate monopotassique, $3C^{10}H^{16}O^4$, $C^{10}H^{15}O^4K$ puis un dicamphorate monopotassique $C^{10}H^{16}O^4$, $C^{10}H^{15}O^4K$, puis un camphorate monopotassique ou camphorate acide ordinaire.

Enfin le camphorate neutre.

Camphorates de lithium (*fig.* 1, II). — La courbe correspondant aux camphorates de lithium a de grandes analogies avec celle des camphorates de potassium. Nous en avons indiqué plus haut l'allure générale.

Camphorates de baryum (*fig.* 1, III). — Avec le baryum, nous n'avons plus de sel acide ordinaire. Après une première partie de la courbe peu étendue et correspondant à la précipitation de l'acide camphorique pur, apparaît une longue portion de courbe correspondant à la précipitation d'un dicamphorate hémibarytique ou tétracamphorate barytique $3C^{10}H^{16}O^4$, $C^{10}H^{14}O^4Ba$.

Cette longue portion de courbe est immédiatement suivie d'une portion plus courte correspondant à la précipitation du camphorate neutre de baryum. Il en est de même pour les camphorates de strontium (*fig.* 1, IV).

Camphorates acides d'ammoniaque. — L'acide camphorique donne avec l'ammoniaque un tricamphorate monoammonique et un camphorate monoammonique, ce qui marque une analogie entre les camphorates acide de sodium et d'ammonium.

Camphorates de calcium et de magnésium. — Nous n'avons

(1) Nous avons donné, dans les deux mémoires publiés avec M. Jungfleisch et cités plus haut, le tableau de la composition des eaux mères et des points de transition pour les différents camphorates.

obtenu jusqu'ici avec la magnésie et la chaux ni camphorate polyacide, ni camphorate acide ordinaire (*fig.* i, V et VI).

Nous avons trouvé un point de transition très net entre l'acide camphorique et le camphorate neutre. Sommes-nous en présence d'un équilibre instable, la phase sel acide ne s'étant pas produite dans les conditions où nous avons opéré? Nous ne saurions donner sur ce point une affirmation nette.

Signalons encore, en plus des sels acides ordinaires, un tricamphorate manganique et un tricamphorate cobaltique.

Oxalates acides de potassium.

Les sels acides de l'acide oxalique et en particulier le dioxalate monopotassique, étaient connus depuis longtemps. Nous avons fait avec M. Jungfleich une étude systématique des sels formés par

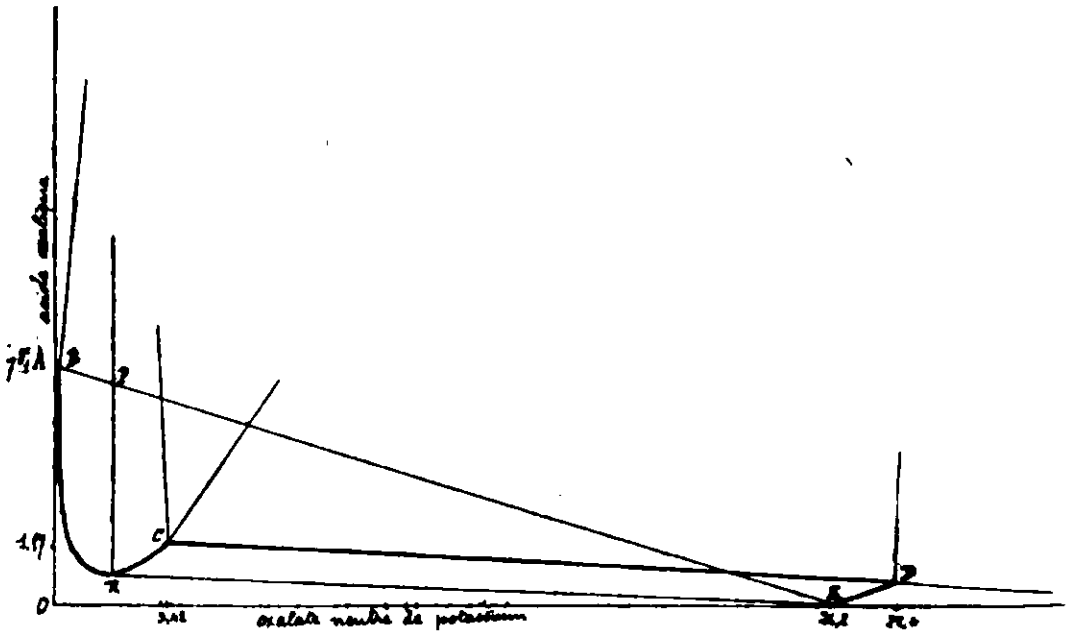


Fig. 3.

l'acide oxalique et l'oxalate de potassium. Nous donnons ici la courbe représentant la composition des eaux mères en équilibre, à 15°, avec les différents sels (*fig.* 3). Elle part du point représentant la solubilité de l'acide oxalique pour aboutir à celui qui représente la solubilité de l'oxalate neutre de potasse. La première partie de la courbe, correspondant à la précipitation d'acide oxalique, est très courte et pratiquement inexistante. La deuxième portion de la courbe, nettement concave, correspond à la précipitation du dioxalate monopotassique (quadroxalate) $C^2O^4H^2, C^2O^4HK$.

La troisième correspond à l'oxalate acide C^2O^4HK (oxalate monopotassique). La dernière, à la précipitation de l'oxalate neutre.

Les points importants de cette courbe sont (T = 15°) :

A) La solubilité de l'acide oxalique pur que nous avons trouvée égale à 7,10 gr. pour 100 gr. de solution.

B) Le point de transition entre acide oxalique et quadroxalate de K ou dioxalate mono K dont les coordonnées sont :

Acide oxalique.....	7,6 gr	pour 100 gr. de solution
Oxalate neutre de K.....	0,04	—

en réalité la courbe correspondant à la précipitation d'acide oxalique est très courte. Eu présence d'un excès d'acide oxalique, la presque totalité de l'oxalate neutre est précipitée.

Le long de BC précipitation de dioxalate mono K.

C) Le point de transition dioxalate mono K et oxalate mono K (ou oxalate acide) dont les coordonnées sont :

Acide oxalique.....	1,57 gr	pour 100 gr. de solution
Oxalate neutre de K.....	3,42	—

Le long de CD se précipite l'oxalate acide.

D) Le point de transition oxalate monopotassique, oxalate neutre de coordonnés à :

Acide oxalique.....	0,27 gr	pour 100 gr. de solution
Oxalate neutre de K.....	25,40	—

E) Solubilité de l'oxalate neutre de potassium pur que nous avons trouvée de 24gr,20 pour 100 gr. de solution à 15°.

Il est à remarquer que la deuxième partie de la courbe, correspondant au dioxalate monopotassique, comporte un minimum au point R de coordonnées.

Acide oxalique.....	1,12 gr	pour 100 gr. de solution
Oxalate neutre de K.....	0,9	—

Benzoates acides.

Nous avons enfin étudié les sels acides qui forment un acide monobasique comme l'acide benzoïque avec différents benzoates alcalins. Cette étude, comme on le verra plus loin, fut entreprise à la demande de M. Jungfleisch qui cherchait dans l'existence des sels acides des acides monobasiques, une confirmation de ses

hypothèses sur la constitution des sels acides des acides bibasiques.

Voici les courbes représentant la composition des eaux mères en équilibre avec les différents précipités pour les benzoates de sodium, de potassium et de lithium.

Elles ont des allures très voisines, mais nous devons observer que tandis que l'acide benzoïque donne, avec les benzoates de

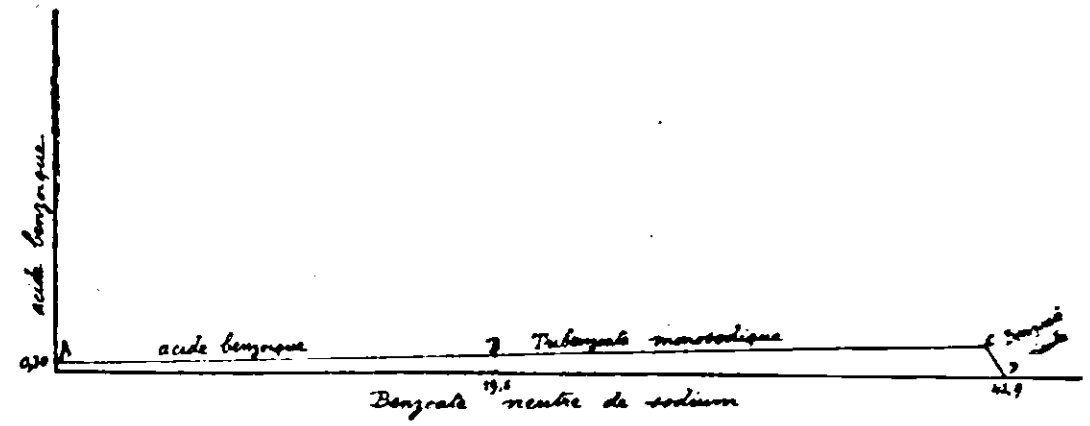


Fig. 4.

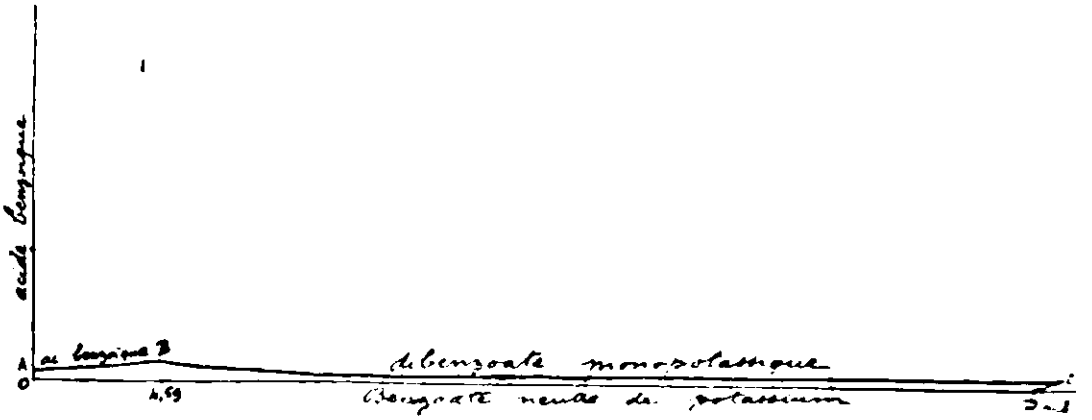


Fig. 5.

potassium et de lithium, un dibenzoate C^6H^5COOH, C^6H^5COOK, il donne avec le benzoate de sodium un tribenzoate monosodique $2C^6H^5COOH$, C^6H^5COONa.

Remarquons, en outre, sans en tirer d'ailleurs pour le moment aucune conséquence, que les sels de sodium comportent généralement trois molécules d'acides pour un atome de métal : tricamphorate monosodique, tribenzoate monosodique (pas de tétra ni de dicamphorate, pas de dibenzoate) tandis que les sels acides de potassium et de lithium en comportent généralement 2 ou 4 : tétracamphorates monopotassique et monolithinique, dioxalates

monopotassique et monolithinique, dibenzoates monopotassique et monolithinique.

Voici les points importants de la courbe des *benzoates de sodium* (*fig.* 4).

A) Solubilité de l'acide benzoïque T = 16-17° 0gr,30 acide benzoïque pour 100 gr. de solution.

Le long de AB précipitation d'acide benzoïque pur.

B) Point de transition entre l'acide benzoïque et le tribenzoate monosodique.

Coordonnées du point B :

Acide benzoïque.....	0gr,61	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de soude.....	19,6	—

Le long de BC se précipite le tribenzoate monosodique.

C) Point de transition entre le tribenzoate monosodique et le benzoate neutre. Coordonnées du point C :

Acide benzoïque.....	1gr,46	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de Na.....	40,4	—

Le long de CD se précipite le benzoate neutre.

D) Solubilité du benzoate neutre pur :

41gr,9 pour 100 gr. de solution

Benzoates de potassium (*fig.* 5) T = 16-17°.

A) Solubilité de l'acide benzoïque pur.

B) Point de transition entre l'acide benzoïque et le dibenzoate monopotassique.

Coordonnées du point B :

Acide benzoïque.....	0gr,29	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de potassium.....	4,59	—

Le long de BC se précipite le dibenzoate monopotassique.

C) Point de transition entre le dibenzoate monopotassique et le benzoate neutre de K.

Coordonnées du point C :

Acide benzoïque.....	0gr,03	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de K.....	0,00	—

D) Solubilité du benzoate neutre de K :

41gr,8 pour 100 gr. de solution

Benzoates de lithium. — La courbe a la même allure que celle des benzoates de potassium.

Les coordonnées des points principaux sont :

B. Acide benzoïque.....	0,770	pour 100 gr. de solution
Benzoate neutre de Li.....	23,1	—
C. Acide benzoïque.....	0,680	—
Benzoate neutre de Li.....	28,2	—
D. Solubilité du benzoate neutre de Li.	18,99	—

Le long de BC se précipite le dibenzoaté monolithinique ou benzoate neutre.

* * *

L'avantage de la représentation graphique que nous avons employée ne se limite pas seulement à la connaissance de tous les sels polyacides, acides ou neutres qu'un acide, comme l'acide camphorique, peut donner avec un métal, mais elle permet de faire un grand nombre de prévisions et de calculs sur la nature des précipités que l'on peut obtenir par évaporation, par concentration, par dissolution, etc., etc. Nous en donnons ci-après quelques exemples, en faisant remarquer que les déductions que nous tirons de nos courbes, établies pour les sels acides, peuvent aussi bien s'appliquer aux sels doubles.

Prenons une eau mère d'une composition donnée, celle, par exemple, qui est représentée par le point P dans la courbe des camphorates de lithium (*fig.* 2). Si on laisse la solution s'évaporer spontanément on voit qu'il se précipitera d'abord du tétracamphorate. La quantité d'eau diminuant, la solution prend une composition qui est donnée par la droite qui joint le point P à l'origine. La solution concentrée ayant laissé déposer le tétracamphorate prendra une composition T, puis T'; la teneur en camphorate neutre augmentera jusqu'à ce que nous arrivions au point de transition où se précipiteront les deux corps tétra et dicamphorate. A ce moment, suivant l'allure de la courbe, deux choses peuvent se passer :

Si (comme c'est ici le cas) la droite qui joint le point de transition à l'origine passe par l'intérieur du triangle suivant (triangle du dicamphorate), il se précipitera du dicamphorate, mais comme au point S, il ne peut exister qu'une seule phase, le tétracamphorate se redissoudra. De même au point D. Mais au point E la droite qui joint le point E à l'origine passe dans une aire inter-

triangulaire, ce qui se précipitera sera un mélange ayant la composition du point L (98gr,2 de camphorate neutre et 1gr,89 d'acide camphorique pour 100 gr. de précipité) et qui contiendra le camphorate neutre et l'acide camphorique dans la même proportion que l'eau mère au point de transition. A partir de ce moment toute nouvelle évaporation donnera un précipité de composition constante et une eau mère ayant également une composition constante, et l'on aura affaire, bien que l'on soit en présence d'un précipité formé par un mélange et non pas par un sel complexe, à une sorte de solubilité.

On voit que jusqu'au bout ce qui se précipitera sera un corps ayant toujours la même composition; on est en présence d'une sorte d'eutectique et l'on aura beau concentrer l'eau mère on ne gagnera jamais la courbe suivante, il ne se précipitera jamais dans l'exemple que nous avons pris de camphorate neutre pur.

En particulier, dans les courbes formées de deux parties seulement, comme c'est le cas pour les camphorates magnésiques et calciques (*fig.* 1, V et VI), le point de raccordement entre la courbe de l'acide camphorique et du camphorate neutre est un point d'eutexie spéciale.

Par exemple, en évaporant une solution d'acide camphorique et de camphorate neutre de Ca ayant la composition :

Acide camphorique.....	3 gr.	pour 100 gr. de solution
Camphorate neutre de Ca.....	10	—

on arrive à une eau mère qui garde invariable, à 15°, sa composition :

Acide camphorique.....	2gr,99	pour 100 gr. de solution
Camphorate neutre.....	8,70	—

Dans le cas du camphorate de magnésie, l'eau mère prend la composition invariable :

Acide camphorique.....	3gr,12	—
Camphorate neutre.....	16,45	—

* * *

Les courbes que nous avons tracées nous permettent en outre de voir ce qui arrive lorsqu'on redissout, par élévation de température, un sel acide au polyacide et qu'on laisse précipiter.

On voit que souvent c'est un corps différent que l'on obtient.

Par exemple, si l'on dissout, par élévation de température, du tétracamphorate de lithium, le point représentant la composition de la solution est placé sur la droite OH (*fig.* 2) et par refroidissement on voit qu'il peut se précipiter suivant la quantité d'eau employée soit de l'acide camphorique pur, soit un mélange d'acide camphorique et de tétracamphorate.

Si l'on dissout du dicamphorate (ligne OI), il se précipite soit de l'acide camphorique, soit un mélange d'acide camphorique et de tétracamphorate, soit du tétracamphorate pur, soit un mélange de tétracamphorate et de dicamphorate, etc., etc.

On voit que l'on ne peut réellement parler de la solubilité d'un sel complexe.

Enfin, l'examen de nos courbes permet de prévoir ce qui se passe quand on mélange des solutions de l'un et l'autre des constituants.

Un cas intéressant des prévisions que l'on peut faire nous est donné par la courbe des oxalates acides de potassium (*fig.* 3). Cette courbe est concave par rapport à la ligne qui joint la solubilité de l'acide oxalique à celle de l'oxalate neutre.

Si l'on ajoute peu à peu une solution saturée d'oxalate neutre de potassium à une solution saturée d'acide oxalique, la solution ainsi formée aura une composition qui sera représentée par un point placé sur la ligne AE en P, par exemple. Du quadroxalate se précipitera ; l'eau mère prendra la composition R. Si l'on ajoute encore de l'oxalate neutre de K, le point figuratif de la solution sera sur la ligne RE, en dessous de la courbe d'équilibre, dans la zone des solutions non saturées. A ce moment le précipité se redissout. C'est ce que confirme l'expérience.

* * *

Si maintenant nous considérons nos courbes, nous voyons que les portions correspondant aux sels acides ordinaires, c'est-à-dire aux sels que l'on peut représenter par une formule monomoléculaire ne présentent rien de particulier. Ces sels acides ordinaires viennent à la suite de sels polyacides et ne sont en quelque sorte qu'un simple anneau de la chaine qui va de l'acide au sel neutre.

Comme dans presque tous les cas, la dissolution des sels acides ordinaires conduit à la précipitation non plus de sels acides, mais de sels polyacides qui ne peuvent recevoir une formule moléculaire unique, il est naturel de se demander si les sels acides

ordinaires ne doivent pas être représentés tout au moins à l'état cristallisé, comme formés de deux molécules, une de sel neutre, l'autre d'acide ; par exemple, le camphorate acide de sodium cristallisé ne devrait plus être écrit $C^{10}H^{15}O^4Na$, mais $C^{10}H^{16}O^4$, $C^{10}H^{14}O^4Na^2$.

C'est cette opinion que formulait M. Jungfleisch, en conclusion des deux mémoires que nous avons publiés aux *Annales*, en 1914; et il m'engageait à ce moment à faire l'étude systématique des sels acides d'un acide monobasique pour voir s'ils ne fournissaient pas des sels acides dans les mêmes conditions que les sels bihasiques.

C'est donc pour me conformer aux vues de M. Jungfleisch sur cette question que j'ai étudié les sels que peut fournir l'acide benzoïque avec les benzoates alcalins et dont j'ai donné plus haut les courbes d'équilibre.

On a vu que l'acide benzoïque, monobasique, donne, avec le potassium, le lithium et le sodium, des sels acides (dibenzoate) et même triacides (tribenzoate) que l'on est obligé de représenter par une formule polymoléculaire.

Doit-on trouver dans ce fait une raison d'adopter pour les sels acides des acides bibasiques une notation dimoléculaire?

Nous ne saurions répondre définitivement à cette question, mais il nous semble que dès maintenant il faut retenir :

1° Que rien dans les courbes des sels des acides bibasiques ne permet de donner une place spéciale aux sels acides ordinaires et de les distinguer des sels polyacides, et que l'on est fondé à conclure, avec M. Jungfleisch, que, puisqu'on est conduit forcément à représenter les sels polyacides par une formule polymoléculaire, on est en droit de donner aux sels acides une formule également polymoléculaire.

2° Qu'une présomption nouvelle de l'exactitude de cette affirmation doit être trouvée dans ce fait qu'il existe des sels acides des acides monobasiques, sels auxquels on ne peut donner une formule monomoléculaire.

Dans l'avenir, il est possible que, par l'emploi des nouveaux procédés d'investigation des édifices moléculaires dans les corps cristallisés, on puisse apporter une solution définitive à cette question.

* * *

Et maintenant on peut se demander quelle est la nature de ces sels acides et polyacides. Nous pouvons affirmer une chose, c'est

qu'ils ne sont pas des mélanges d'acide et de sel neutre : 1° parce qu'ils sont toujours constitués d'acide et de sel neutre en proportions moléculaires simples; 2° parce qu'ils jouent le rôle d'une phase solide unique : le système que nous avons considéré, à une température et à une pression données, est univariant. Il est formé de trois constituants. Il n'y a qu'une phase liquide; *il n'y a donc qu'une phase solide.*

Nous pensons d'abord que ces sels existent avant tout à l'état cristallisé et qu'ils doivent leur formation à un arrangement des molécules, suivant un ordre réticulaire donné. Un groupement de molécules se reproduit dans toutes les directions, suivant le même ordre. Cela suffit pour expliquer l'existence de la phase unique, ce qui n'existerait pas dans le cas d'un mélange, aussi homogène soit-il.

Nous faisons remarquer, d'ailleurs, que cette disposition cristalline met en jeu pour se former, des quantités d'énergies très faibles, à partir des corps purs cristallisés. Nous avons déterminé la chaleur de combinaison du sel neutre et de l'acide au calorimètre, en dissolvant dans un même liquide (une solution alcaline) d'une part, le sel polyacide cristallisé et d'autre part, un mélange de ses constituants, acide et sel neutre, exactement dans la proportion où ils se trouvent dans le sel cristallisé.

Nous avons ainsi trouvé que le tribenzoate monosodique cristallisé se forme à partir de ses constituants cristallisés en dégageant 0°,5 environ. Le dibenzoate monopotassique se forme en dégageant 1°,5. Il semble que le dibenzoate se forme à partir de ses constituants avec un dégagement d'énergie plus élevé que le tribenzoate.

Le quadroxalate cristallisé se forme à partir de ses composants cristallisés en dégageant 2,2 calories.

Tous ces nombres sont faibles et ils expliquent comment les sels acides dissous ne conservent pas leur individualité et redonnent d'autres sels par précipitation des liqueurs où on les a dissous.

On peut se demander si les sels polyacides existent à l'état dissous. Cet agrégat moléculaire qui donnera le sel acide cristallisé commence-t-il à se former dans les solutions ou bien ne se produit-il qu'au moment de la cristallisation? Jusqu'ici, pour connaître l'existence de composés en solution, nous n'avons que des moyens assez peu efficaces d'investigation; que l'on s'en remette à la conductibilité électrique, à la cryoscopie ou à des moyens d'ordre physique comme le procédé indiqué récemment par M. Dubrisay

On a jusqu'ici signalé, grâce à ces procédés, la présence de sels acides (ou de sels doubles) en solution, mais on n'a pu déterminer dans quelle proportion ces sels se forment.

On a indiqué généralement que les sels acides ou les sels doubles se forment dans des solutions où les deux constituants sont dans la proportion où ils existent dans les sels. Nous nous permettons de faire remarquer qu'il y a là quelque chose d'assez surprenant puisque généralement les sels acides que nous avons étudiés ne se précipitent pas de solutions ayant même composition qu'eux-mêmes. Des solutions ayant, par exemple, la composition du camphorate acide de soude $C^{10}H^{15}O^4Na$ précipitent du tricamphorate $2C^{10}H^{16}O^4, C^{10}H^{15}O^4Na$.

Il serait assez étonnant que se forme en solution le sel acide et que ce soit un autre sel qui sorte de la solution. Il faudrait supposer qu'il se forme à la fois plusieurs sels soit polyacides, soit acides, et que celui qui se précipite de la solution ne soit pas celui qui se forme en plus grande quantité !

La solution de cette question est de la plus haute importance pour arriver à connaître la nature de l'attraction moléculaire qui donne naissance aux sels polyacides ainsi qu'aux sels doubles.

Il y a là tout un champ d'étude que nous avons laissé en dehors du présent travail. Nous nous sommes contenté, pour le moment, de rassembler quelques données expérimentales précises sur les conditions dans lesquelles se forment un certain nombre de sels acides et polyacides. C'est une sorte de statistique que nous avons dressée; nous connaissons des résultats et des chiffres; il reste maintenant à trouver des causes et à établir des lois. C'est dans cette voie que nous comptons nous engager pour terminer le travail que nous avons commencé, il y a déjà longtemps, avec notre regretté maître, M. Jungfleisch.

BIBLIOGRAPHIE

A) Sels acides complexes minéraux.

1° *Fluorhydrates de fluorures.*

Fluorhydrates de fluorures de *Cæsium*, Chabrié, *C. R.*, t. **132**, p. 678; 1901.

Potassium. — Moissan, *C. R.*, t. **106**, p. 517; 1888. — Senarmont. *Jahr. Ber.*, t. **128**; 1857. — Güntz, *An. Ch. Phy.*, t. **3**, p. 13; 1884. — Güntz et Berthelot, *C. R.*, t. **98**, p. 395 et 494; 1884.

Ammonium. — Rose, *An. Ch. Phy. Pogg.*, t. **108**, p. 19; 1859. — Marignac, *An. Min.*, t. **15**, p. 221; 1859.

Sodium. — Borodine, *C. R.*, t. **25**, p. 553; 1865. — Rose, *An. Ch. Phy. Pogg.*, t. **120**, p. 1; 1863.

Lanthane. — Friedrichs et Smith, *An. Ch. Lieb.*, t. **191**, p. 331; 1878.

Aluminium. — Deville, *An. Ch. Phy.*, t. **61**, p. 333; 1861.

Argent. — Güntz, *Bull. Soc. Ch.*, t. **13**, p. 115.

2° *Chlorhydrates de chlorures.*

Zinc. — Engel, *C. R.*, t. **102**, p. 1068; 1886.

Cadmium. — Berthelot, *C. R.*, t. **90**, p. 1024; 1886.

Cobalt. — Engel, *Bull. Soc. Ch.*, t. **6**, p. 239; 1891.

Fer. — B. Roozeboom et Schreinemakers, *Zeit. f. Phys. Ch.*, t. **15**, p. 588.

Chrome. — Recoura, *C. R.*, t. **100**, p. 1227; 1885.

Cuivre. — Neumann, *Monatsh. Ch.*, t. **15**, p. 492; 1894. — Sabatier, *Bull. Soc. Ch.*, t. **50**, p. 86; 1888.

Mercure. — Ditte, *An. Ch. Phys.*, t. **22**, p. 551; 1881.

Argent. — Berthelot, *An. Ch. Phy.*, t. **23**, p. 94; 1881.

3° *Bromhydrates de bromures.*

Potassium. — Berthelot, *Bull. Soc. Ch.*, t. **36**, p. 11; 1881.

Ammonium. — Berthelot, *An. Ph. Ch.*, t. **23**, p. 98; 1881.

Sodium. — Berthelot, *An. Ph. Ch.*, t. **23**, p. 96; 1881.

Cadmium. — Berthelot, *C. R.*, t. **91**, p. 1024; 1880.

Cuivre. — Sabatier, *B. Soc. Ch.*, t. **50**, p. 86; 1888.

Mercure. — Löwig, *Gmelin-Kraut. H.*, t. **3**, p. 781.

Argent. — Berthelot, *An. Ch. Phy.*, t. **23**, p. 94, 1881.

4° *Iodhydrates de iodures.*

Cadmium. — Berthelot, *C. R.*, t. **91**, p. 1024; 1880. — Dobroserdow, *Central Blatt*, t. **2**, p. 527; 1900.
Mercure. — Boullay, *An. Ch. Phy.*, t. **34**, p. 340; 1827. — Berthelot, *An. Ch. Phy.*, t. **29**, p. **231**; 1883.
Argent. — Deville, *C. R.*, t. **42**, p. 895; 1856. — Berthelot, *An. Ch. Phy.*, t. **23**, p. 85; 1881.

5° *Iodates acides.*

Cæsium. — Wells, *Am. J. Sc.*, t. **26**, p. 278; **1901**.
Rubidium. — Serullas, *An. Ch. Phy.*, t. **43**, p. 121; 1830.
Potassium. — Serullas, *An. Ch. Phy.*, t. **43**, p. **121**; 1830. — Chabus, *Jahresb*, p. **310**; 1854. — Marignac, *An. Min.*, t. **9**, p. 45; 1856. — Ditte, *An. Ch. Phy.*, t. **21**, p. 46; 1870. — Walden, *Handbuch. anorg. ch. Daumer*. Supp. p. 423, 1903. — Berthelot, *An. Ch. Phy.*, t. **13**, p. 19; 1878.
Ammonium. — Ditte, *An. Ch. Phys.*, t. **21**, p. 147: 1890. — Blomstrand, *J. prak. Ch.*, t. **40**, p. 335: 1889.
Sodium. — Blomstrand, *J. prak. Ch.*, t. **40**, p. 305; 1889. — Walden, *Z. ph. Ch.*, t. **2**, p. 49; 1888.

6° *Sulfates polyacides.*

Potassium. — Marignac, *An. Min.*, t. **9**, p. 6: 1856. — Rose, *An. Ch. Ph. Pogg.*, t. **82**, p. 549; 1851. — Schultz Schellak, *Ann. Ch. Ph. Pogg.*, t. **133**, p. 137; 1868. — Lescœur, *C. R.*, t. **78**, p. 1044; 1874.
Sodium. — Mitscherlich, *An. Ch. Ph. Pogg.*, t. **39**, p. 198; 1836. — Marignac, *An. Min.*, t. **12**, p. 1; 1857. — Rose, *An. Ch. Ph. Pogg.*, t. **82**, p. 545; 1851. — Brindley, *Brevet anglais*, t. **17**, p. 796; 17 oct. 1891. — Volney, *J. Am. Ch.*, t. **23**, p. 489-820; 1901. — Lescœur, *C. R.*, t. **78**, p. 1044; 1874. — Pascal, *R. Soc. Ch.*, t. **23**, p. 46; 1918.
Calcium. — Berzelius, *An. Ch. Ph. Lieb.*, t. **46**, p. 241; 1843. — Schultz, *An. Ch. Ph. Pogg.*, t. **133**, p. 137; 1868.
Cérium. — Wyrouboff, *Bull. Soc. Ch.*, t. **2**, p. 745; 1889.
Magnésium. — Schultz, *Jahresb.*, p. 153; 1868.
Aluminium. — Band, *C. R.*, t. **137**, p. 492; 1903.
Chrome. — *An. Ch. Lieb.*, t. 66, p. 87; 1848.
Fer. — Jerenim, *J. Soc. Ch. Russe*, t. **1**, p. 468; 1888. — Bonsdorff, *An. Ch. Phy. Pogg.*, t. **31**, p. 81; 1834.
Manganèse. — Schulz, *An. Pogg.*, t. **133**, p. 137; 1868.
Mercure. — Hoitsema, *Z. f. Phy. Ch.*, t. **17**, 651; 1895.
Argent. — Schultz, *An. Ch. Ph. Pogg.*, t. **133**, p. 137; 1868.

7° *Sélénites polyacides.*

Potassium. — Muthman et Schafer, *Ber.*, t. **26**, p. 1008; 1893. — Nilson, *Bull. Soc. Ch.*, t. **21**, p. 253; 1874 et t. **23**, p. 261; 1875. — Pour tous les sélénites polyacides des autres métaux : Am, Na, Li, Rb, Cs, Tl, Ag, Mg, Db, Gl, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Al, Cr, Fe, etc. etc., voir les 4 mémoires de Nilson, *Bull. Soc. Ch.* t. **21**, p. 253; 1874; t. **23**, p. 261; 1875; t. **23**, p. 353; 1875; t. **23**, p. 194; 1875.

8° *Tellurites polyacides.*

Potassium. — Berzelius, *Traité de Chimie*, t. **3**, p. 168; 1847. — Klein et Morel, *C. R.*, t. **100**, p. 1140; 1885.
Ammonium. — Berzelius (*loc. cit.*).

9° *Tellurates polyacides.*

Potassium. — Berzelius (*loc. cit.*).

10° *Azotates acides.*

Rubidium. — Wells et Metzger, *Am. Ch. J.*, t. **26**, p. 271; 1901.
Potassium. — Ditte, *C. R.*, t. **89**, p. 641; 1879. — Wells et Metzger, *Am. Ch. J.*, t. **26**, p. 271; 1901.
Ammonium. — Ditte, *C. R.*, t. **89**, p. 576 et 641; 1879.
Sodium. — Engel, *C. R.*, t. **104**, p. 911; 1887.

11° *Phosphites polyacides.*

Sodium. — Wurtz, *An. Ch. Ph.*, t. **16**, p. 190; 1846.
Zinc. — Rammelsberg, *An. Ch. Ph. Pogg.*, t. **131**, p. 263 et 359; 1859.

12° *Hypophosphates polyacides.*

Potassium. — Banza, *Z. anorg. Ch.*, t. **6**, p. 128; 1894. — Joly, *C. R.*, t. **102**, p. 259 et 1301; 1886.

13° *Phosphates polyacides.*

Potassium. — Standenmeyer, *Z. anorg. Ch.*, t. **5**, p. 383; 1893.
Sodium. — Standenmeyer, *Z. anorg. Ch.*, t. **5**, p. 395; 1894.
Calcium. — Viaud, *C. R.*, t. **127**, p. 178; 1898.
Fer. — Hautefeuille et Margottet, *C. R.*, t. **106**, p. 135; 1888. — Erlenmeyer, *An. Ch. Ph. Liebig*, t. **194**, p. 176; 1878.

14° *Arsénites polyacides.*

Potassium. — Bloxam, *J. Ch. S.*, t. **15**, p. 281; 1862.
Sodium. — Bloxam, voir ci-dessus.

16° *Arséniates polyacides.*

Potassium. — Filhol et Sanderens, *C. R.*, t. **96**, p. 1051 ; 1883.
Sodium. — Filhol et Sanderens, *C. R.*, t. **93**, p. 388 ; 1881 ; t. **95**, p. 343 ; 1882.
Zinc. — Salkowsky, *Ber.*, t. **12**, p. 1446 ; 1879. — Fischer, *An. Ch. Ph. Pogg.*, t. **9**, p. 261 ; 1827.

B) **Sels acides complexes organiques.**

1° *Polyacétates.*

Potassium. — Lescœur, *C. R.*, t. **78**, p. 1044. — Berthelot, *An. Ch. Phy.*, t. **30**, p. 475 et 528 ; 1873. — Dunningham, *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 431. — Dukelski, *Zeit. f. anorg. Ch.*, 1909, t. **62**, p. 111.
Sodium. — A. Villiers, *Bull. Soc. Ch.*, t. **29**, p. 153 ; 1877. — Lescœur, *Bull. Soc. Ch.*, t. **22**, p. 156 ; 1874.
Ammonium. — Berthelot, *Bull. Soc. Ch.*, t. **24**, p. 107 ; 1875.
Lithium. — Lescœur, *Bull. Soc. Ch.*, t. **24**, p. 517 ; 1875.
Thallium. — Lescœur, *Bull. Soc. Ch.*, t. **24**, p. 517 ; 1875.
Calcium. — Villiers, *Bull. Soc. Ch.*, t. **30**, p. 175 ; 1878.
Strontium. — Villiers, *Bull. Soc. Ch.*, t. **30**, p. 175 ; 1878.
Baryum. — Villiers, *Bull. Soc. Ch.*, t. **30**, p. 175 ; 1878.
Cuivre. — Villiers, *Bull. Soc. Ch.*, t. **30**. p. 175 ; 1878.

2° *Propionates acides.*

Ammonium. — Sestini, *Z. f. Ch.*, p. 34 ; 1871.
Strontium. — Mixter, *Am. Ch. Journal*, t. **8**, p. 345.
Calcium. — Mixter, *Am. Ch. Journal*, t. 8, p. 345.
Baryum. — Mixter, *Am. Ch. Journal*, t. **8**, p. 345.

3° *Isobutyrates acides.*

Baryum. — Mixter (*loc. cit.*).

4° *Crotonates acides.*

Potassium. — Pirmer, *Ber.*, t. **17**, p. 2008.

5° *Glycolates acides.*

Ammonium. — Heintz, *Jahresb*, p. 446 ; 1861.
Sodium. — de Forcrand, *Bull. Soc. Ch.*, t. **39**, p. 311-401.

6° *Lactates acides.*

Calcium-Baryum. — Engelhardt et Maddrell, *An. Ch. Ph. Lieb.*, t. **63**, p. 117; 1847.

7° *Oxalates polyacides.*

Potassium. — Schiff, *An. Ch. Ph. Lieb.*, t. **112**, p. 88. — Bishoff, *Ber.*, t. **16**, p. 1347.
Rubidium. — Stolba, *Jahresb.*, p. 212; 1877.

8° *Malonates polyacides.*

Potassium. — Massol, *B. Soc. Ch.*, t. **4**, p. 492; 1890.

9° *Succinates polyacides.*

Potassium. — Salzer, *Ber.*, t. **16**, p. 3025.

10° *Benzoates acides.*

Ammonium. — Berzelius.
Potassium. — Gerhardt, *Jahresb*, p. 450; 1852.

11° *Cinnamates acides.*

Sodium. — Perkin, *Jahresb*, p. 789; 1877.
Ammonium. — Carriels, *J. pr. Ch.* (2), t. **45**, p. 514.

12° *Hippurates acides.*

Ammonium. — Schurtz, *An. Ch. Ph. Lieb.*, t. **54**, p. 33.
Potassium. — Schurtz et Hoitsema, *Z. f. Ph. Ch.*, t. **27**, p. 312; 1898.

13° *Salicylates acides.*

Sodium. — Hoffmann, *Jahresb*, p. 759; 1878.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 96. — Phototropie et effet photoélectrique, par M. Patrick H. GALLAGHER.

(22.7.1921).

Dans un mémoire précédent (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **29**, p. 683), nous avons exposé les résultats d'une étude sur la phototropie au point de vue purement chimique. Ces résultats ne nous permettent pas d'expliquer ce phénomène par des transformations atomiques dans la molécule, pas plus qu'ils indiquent une relation directe et générale entre la phototropie et la constitution chimique. Nous avons continué nos recherches sur ce sujet et nous donnons ici les résultats d'une étude de ce sujet en se plaçant au point de vue physico-chimique.

Les transformations phototropiques semblent être si délicates que, sauf dans le cas de l'effet photoélectrique qui a été examiné par Padoa et Amaduzzi (1), le changement de couleur ne semble être accompagné par aucune altération des autres propriétés physiques. L'action de la lumière n'a aucune influence sur le point de fusion. Padoa et Foresti (2) ont constaté que les deux modifications de la salicylidène-β-naphtylamine et de la phénylhydrazone de la benzaldéhyde ont, aux erreurs d'expérience près, les mêmes chaleurs de combustion. Wiegert (3) n'a observé aucun changement des rapports axiaux des cristaux pendant la transformation phototropique.

Padoa et Amaduzzi (4) ont fait des déterminations photoélectriques sur la phototropie. Ils ont observé la vitesse de décharge d'un électroscope chargé négativement quand les substances

(1) Padoa et Amaduzzi, *Nuovo Cim.*, 1912 (6), t. **3**, p. 41-50.
(2) Padoa et Foresti, *Atti r. accad. Linc.*, 1914 (5), t. **23**, p. 95-98.
(3) Wiegert, *Zeit. Elek. Ch.*, 1918, t. **24**, p. 222.
(4) Padoa et Amaduzzi, *loc. cit.*

étaient exposées sur la plaque de cet appareil à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure. Les déterminations étaient ensuite répétées après changement phototropique des substances par exposition à la lumière solaire. Ils ont examiné ainsi les hydrazones de plusieurs aldéhydes et ont obtenu les résultats suivants :

a) Le changement de couleur correspond à un changement de pouvoir photoélectrique, celui-ci étant presque toujours augmenté, mais quelquefois diminué.

b) L'action des rayons ultra-violets change le pouvoir photoélectrique, même quand il ne se produit aucun changement de couleur.

c) Ils ont observé le phénomène de fatigue photoélectrique, la décharge diminuant si on prolonge l'exposition.

d) Le pouvoir photoélectrique change beaucoup avec la température dans le cas de la phénylhydrazone de la benzaldéhyde, tandis que dans le cas de la pipéronaldéhyde-*o*-tolylosazone et de l'anisaldéhyde-β-naphthylosazone il change très peu.

Au cours des présentes recherches nous avons examiné plusieurs aldéhyde-amines. Nous avons suivi une technique assez différente qui permet de se rendre compte de la fatigue photoélectrique dans chaque cas.

Mode opératoire.

L'appareil employé était un électroscope à feuille d'or, de très faible capacité, monté en face d'un miroir, celui-ci portant une échelle indiquant la position de la feuille à chaque instant. L'instrument était relié avec une plaque de cuivre servant de support à la substance. Cette plaque était placée à proximité de la lumière sur un support en ambre. L'appareil, en général, était protégé des rayons ultra-violets directs. L'éclairement de la substance était assuré au moyen d'une petite fenêtre. Le corps à examiner était placé à environ 4 cm. au-dessous de cette ouverture et la substance était étalée sur toute la surface de la plaque, de manière que celle-ci ne soit illuminée en aucun de ses points. La lumière employée était celle d'une lampe à vapeur de mercure consommant 3 ampères sous 120 volts. Pour éviter les variations produites par l'humidité atmosphérique, l'appareil était placé sous une cage de verre contenant un dessiccateur à ponce sulfurique.

La capacité de l'appareil était telle qu'il fallait, pour amener la feuille d'or à la position de repère, 5 secondes, en employant une surface d'étain récemment polie, et 2 secondes pour une surface de cuivre. La lampe étant en fonctionnement, mais l'ouverture

permettant l'éclairement du corps étant fermée, nous avons déterminé le temps de décharge de l'électroscope. Nous avons trouvé que l'appareil se déchargeait en 14 minutes pendant les premières expériences et en 15 minutes vers la fin des recherches. Ces expériences nous permettaient d'évaluer les fuites de notre électroscope non éclairé, mais soumis, néanmoins, aux rayons et radiations indirectes de la lampe à mercure.

La lampe à mercure était toujours allumée au moins une demi-heure avant de faire les déterminations pour obtenir un éclairement constant, et aussi pour permettre à l'appareil de prendre une température constante (la température dans le voisinage de la substance était de 30°).

Au commencement, nous avons fait une seule détermination du pouvoir photoélectrique de plusieurs corps. Ces résultats n'ont indiqué aucune différence spéciale entre les corps phototropiques et les autres corps examinés. Puisque, dans la plupart de ces cas on constatait une fatigue considérable, nous avons adopté la méthode suivante pour étudier cette fatigue.

L'électroscope était d'abord chargé de façon que la feuille soit au-dessus de la première division de l'échelle. La substance était alors exposée. On notait le temps d'exposition au bout duquel la feuille passait la première division de l'échelle et aussi celui où elle dépassait la dernière division. L'électroscope était ensuite rechargé sans interrompre l'éclairement de la substance et les mêmes déterminations étaient répétées plusieurs fois. Les résultats ainsi obtenus indiquent, non seulement le pouvoir photoélectrique initial de la substance, mais aussi celui qu'elle possède après une période d'illumination quelconque.

Avec la salicylidène-β-naphthylamine, par exemple, nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps d'exposition.	Vitesse de décharge.
2 — 5 minutes	3 minutes
6 ½ — 12 —	5 ½ —
14 — 21 ½ —	7 ½ —
23 — 32 —	9 —
36 — 49 —	13 —

c'est-à-dire qu'après une exposition de 2 minutes, la feuille était devant la première graduation de l'échelle; après 5 minutes,

devant la deuxième. L'appareil étant rechargé, on constatait que la feuille atteignait de nouveau la première division 1 m. 1/2 plus tard, ou à 6 m. 1/2 après le commencement de l'éclairement et la deuxième à 12 minutes, etc. Il est évident que le pouvoir photoélectrique est en relation directe avec la différence entre le temps durant lequel l'appareil se décharge lui-même sans exposition de la substance (14 minutes dans ce cas) et le temps durant lequel il se décharge quand la substance est exposée. Si nous comparons cette différence avec la période moyenne d'exposition, nous obtenons les chiffres que voici :

Exposition (moyenne).	Différence entre la vitesse de décharge observée et celle de l'appareil fonctionnant sans éclairement de la substance.
(2 à 5 =) 3 1/2 minutes	11 minutes (= 14 — 3)
(6 1/2 à 12 =) 9 1/4 —	8 1/2 — (= 14 — 5 1/2)
(14 à 21 1/2 =) 17 3/4 —	6 1/2 — (= 14 — 7 1/2)
(23 à 32 =) 27 1/2 —	5 — (= 14 — 9)
(36 à 49 =) 42 1/2 —	1 — (= 14 — 13)

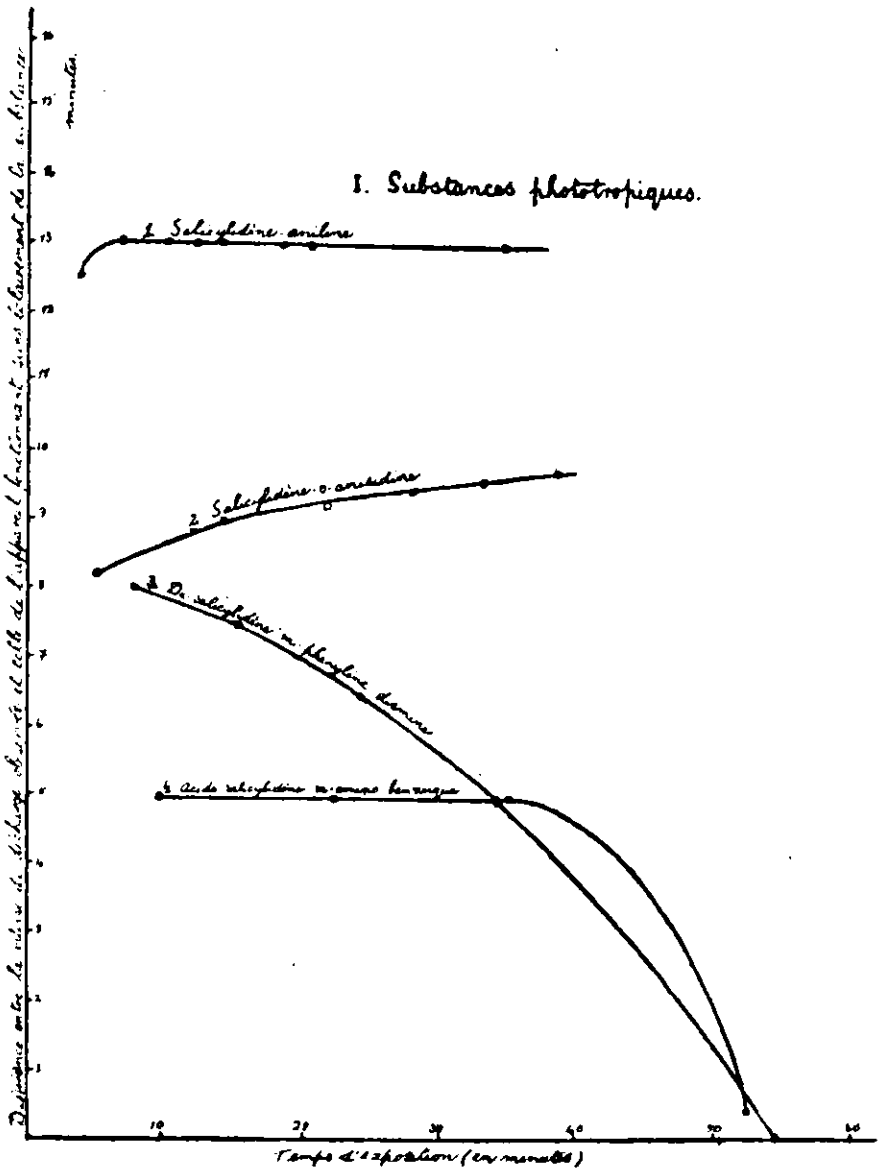
Ces valeurs ont été déterminées pour plusieurs substances, quelques-unes phototropiques à la température de l'expérience, quelques autres phototropiques au-dessous de cette température et d'autres, non phototropiques. Nous donnons les résultats graphiquement (fig. I à VIII).

Nous avons aussi examiné deux autres corps, l'acide salicylidène-*p*-amino-benzoïque et la salicylidène-*p*-anisidine qui sont phototropiques au-dessous de la température de l'expérience. Ces deux corps n'ont donné presque aucune décharge.

Pour mieux comparer les décharges données par les composés phototropiques avec celles des corps qui ne présentent pas cette propriété, nous avons réuni ici les courbes obtenues avec les dérivés de la β-naphthylamine (VII) et avec les dérivés de la *p*-bromo-aniline (VIII).

On notera que, malgré l'exception remarquable des trois corps dont le pouvoir photoélectrique est indiqué par la figure V, les composés phototropiques manifestent une fatigue beaucoup plus lente que les autres substances examinées. Notons, aussi, en passant que notre connaissance de la phototropie est, jusqu'à présent, limitée au spectre visible. Il est bien possible que la phototropie, ou production d'une bande d'absorption temporaire

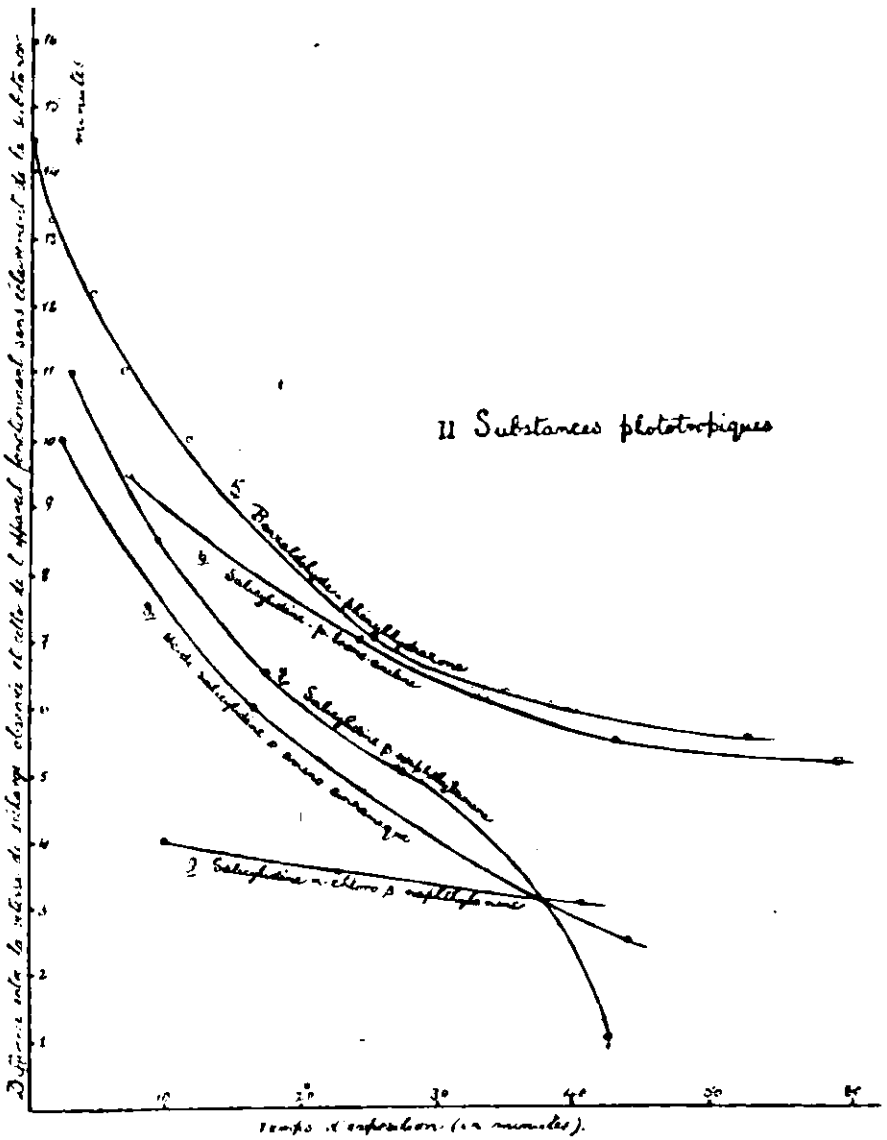
par l'action de la lumière sur des corps solides, soit une propriété de la matière beaucoup plus générale que nous ne le croyons actuellement. Il serait ainsi intéressant d'étudier spectroscopiquement les trois corps suivants : l'acide salicylidène *o*-aminobenzoïque, mono-salicylidène-*o*-phénylène-diamine et anisylidène-



aniline, dont les décharges photoélectriques ressemblent plus à celles des corps phototropiques (*fig.* I, par exemple) qu'à celles des autres corps examinés.

Dans le cas de la plupart des corps que nous avons examinés, la transformation phototropique est produite par les rayons bleus ou violets. Si, par exemple, on expose la phénylhydrazone de la benzaldéhyde sous une vitre violette à la lumière solaire, la couleur change très facilement. On sait que les rayons bleus ou violets n'ont pas l'énergie suffisante pour donner une décharge photo-

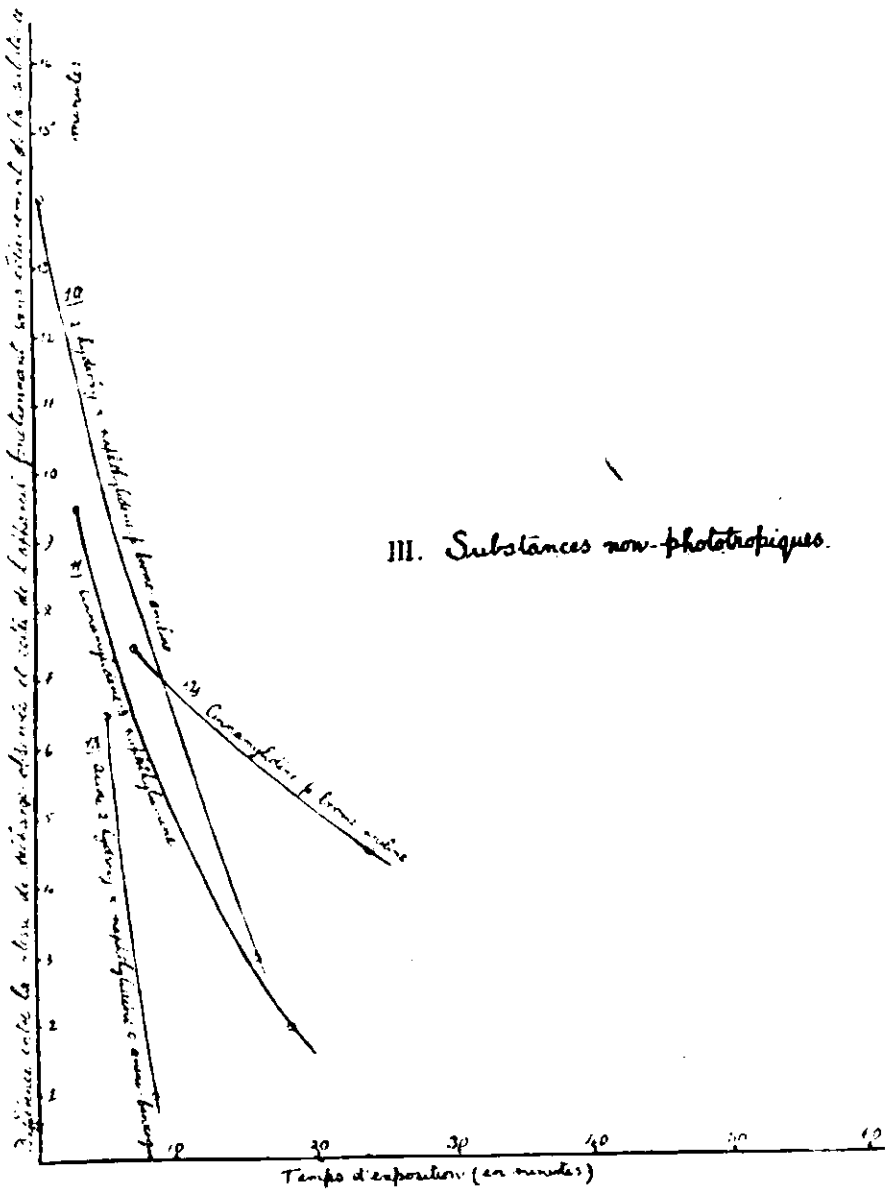
électrique dans le cas d'un corps organique. Il est donc évident que l'effet photoélectrique et la transformation phototropique sont deux phénomènes indépendants. Notons qu'aucune différence précise n'est évidente entre les décharges photoélectriques initiales des corps phototropiques et des corps non phototropiques. Tout



ce que nous avons observé, c'est que, en général, les corps phototropiques présentent une fatigue plus lente que les corps qui ne changent pas de couleur.

Dans une expérience que nous avons faite avec la phénylhydrazone de la benzaldéhyde, nous avons constaté que si on expose le corps à la lumière violette, de sorte que le changement phototropique seulement ait lieu, le pouvoir photoélectrique est ainsi augmenté. Nous avons exposé la substance de la manière ordinaire, mais au lieu de la soumettre continuellement à l'action de la

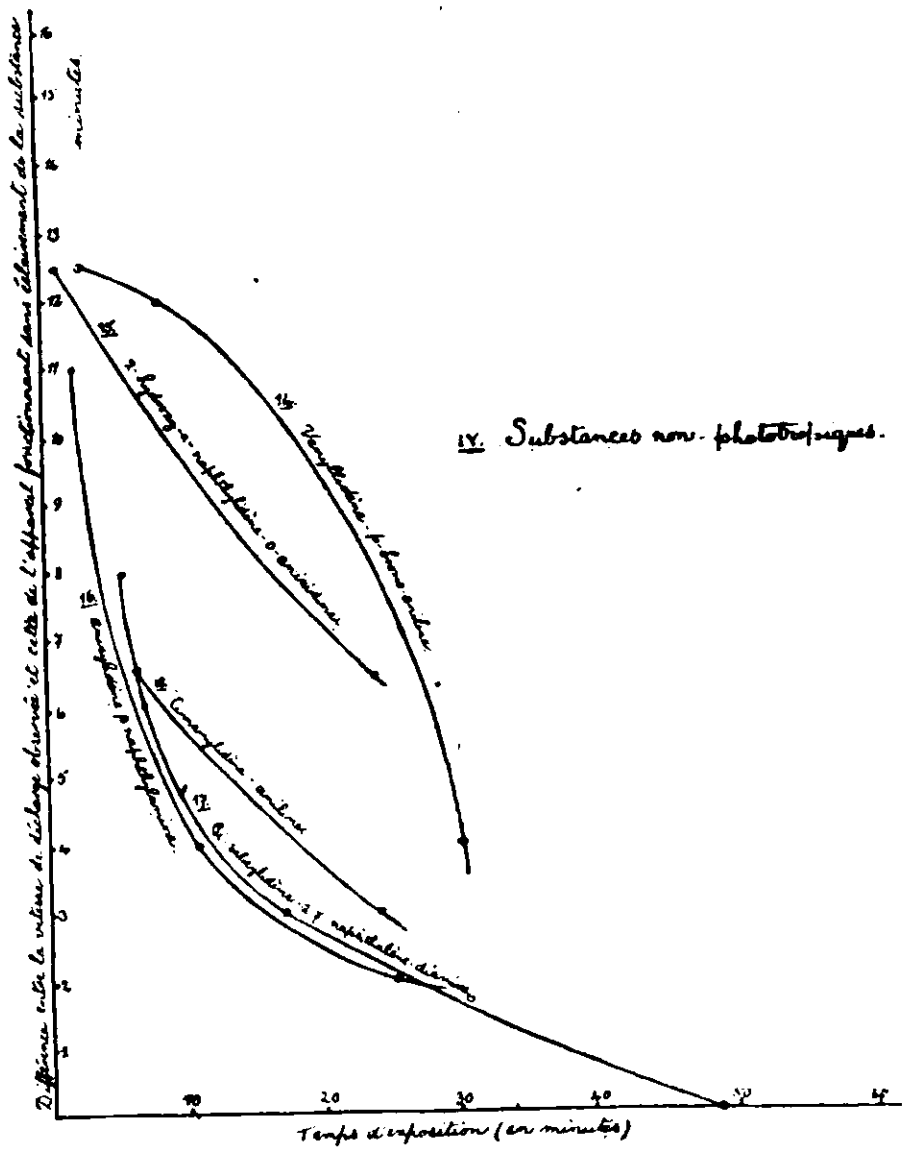
lumière ultra-violette de la lampe à mercure, nous avons placé une vitre violette sur l'ouverture qui servait à l'éclairement. L'électroscope était chargé négativement comme dans les expériences précédentes et la vitre violette était enlevée seulement quand la feuille de l'électroscope passait par les deux divisions de



l'échelle qui servaient à noter la vitesse de décharge. Le tableau A résume les résultats ainsi obtenus. Dans une deuxième expérience, dont les résultats sont donnés au tableau B, nous avons complètement fermé l'ouverture pendant les périodes qui correspondaient à l'éclairement sous la vitre violette dans le tableau A.

Il est évident que quand on employait la vitre violette, la fatigue photoélectrique était beaucoup plus lente que lorsque l'ouverture était complètement fermée. D'après le tableau A, après une exposition à la lumière ultra-violette de 49 m. 1/2 à 56 m. 1/2 la rapidité

de décharge était de 7 minutes; tandis que d'après le tableau B, après une exposition de 47 m. 3/4 à 57 m. 1/2, elle était de 9 m. 1/2. Il est à remarquer en examinant le tableau A, qu'après une exposition de 14 m. 1/4 sous la vitre violette, il y avait un accroissement notable du pouvoir photoélectrique.

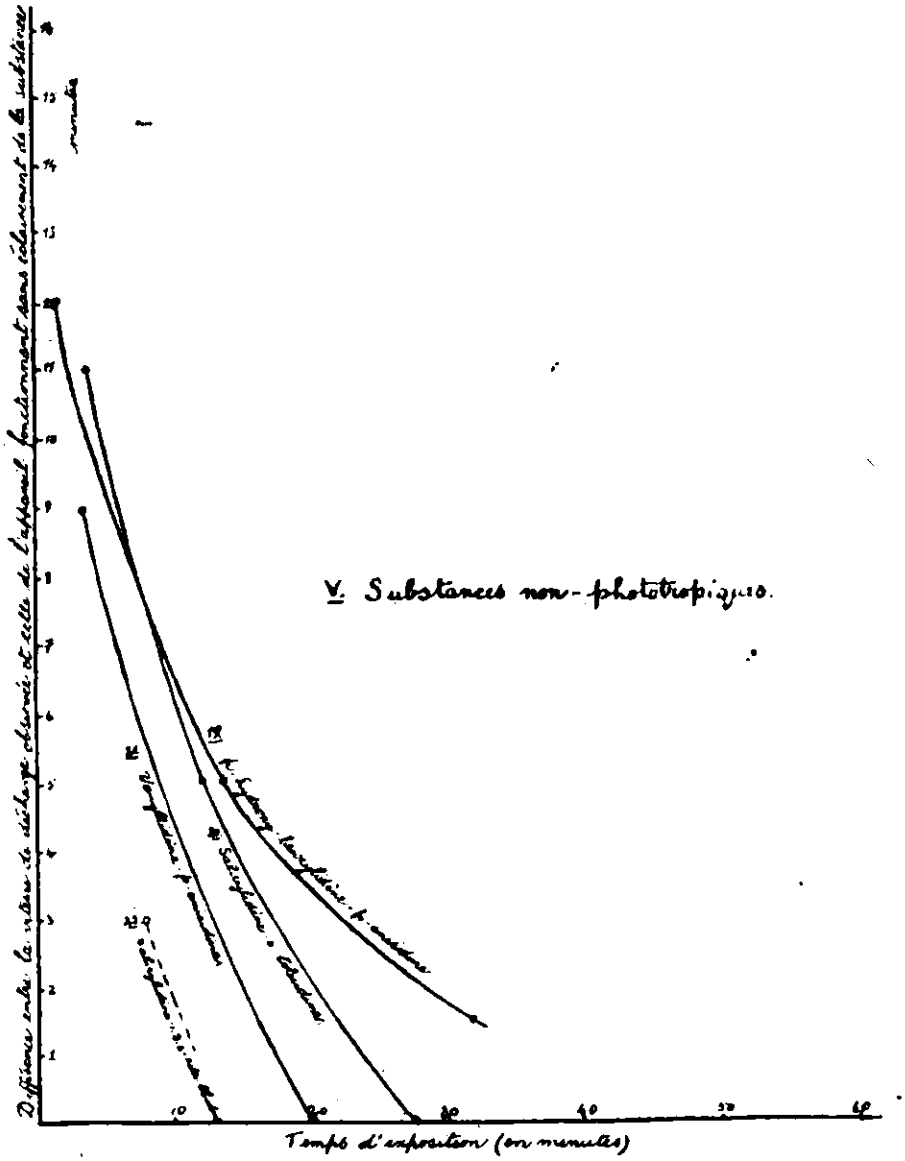


Mécanisme des transformations phototropiques.

Ces expériences semblent indiquer que dans les transformations phototropiques il y a un dégagement d'électrons. Comme nous l'avons remarqué, il est peu probable qu'un électron libéré par les rayons dans la partie bleue ou violette du spectre aurait l'énergie suffisante pour se manifester directement dans l'effet photoélectrique. Nous devons donc considérer qu'un électron libéré dans la transformation phototropique prendrait une pos-

tion nouvelle dans la molécule, ou bien qu'il s'arrêterait à quelque distance de la molécule dans un état d'équilibre forcé, selon la conductibilité du cristal. En tous cas, son intervention dans l'effet photoélectrique serait une chose secondaire.

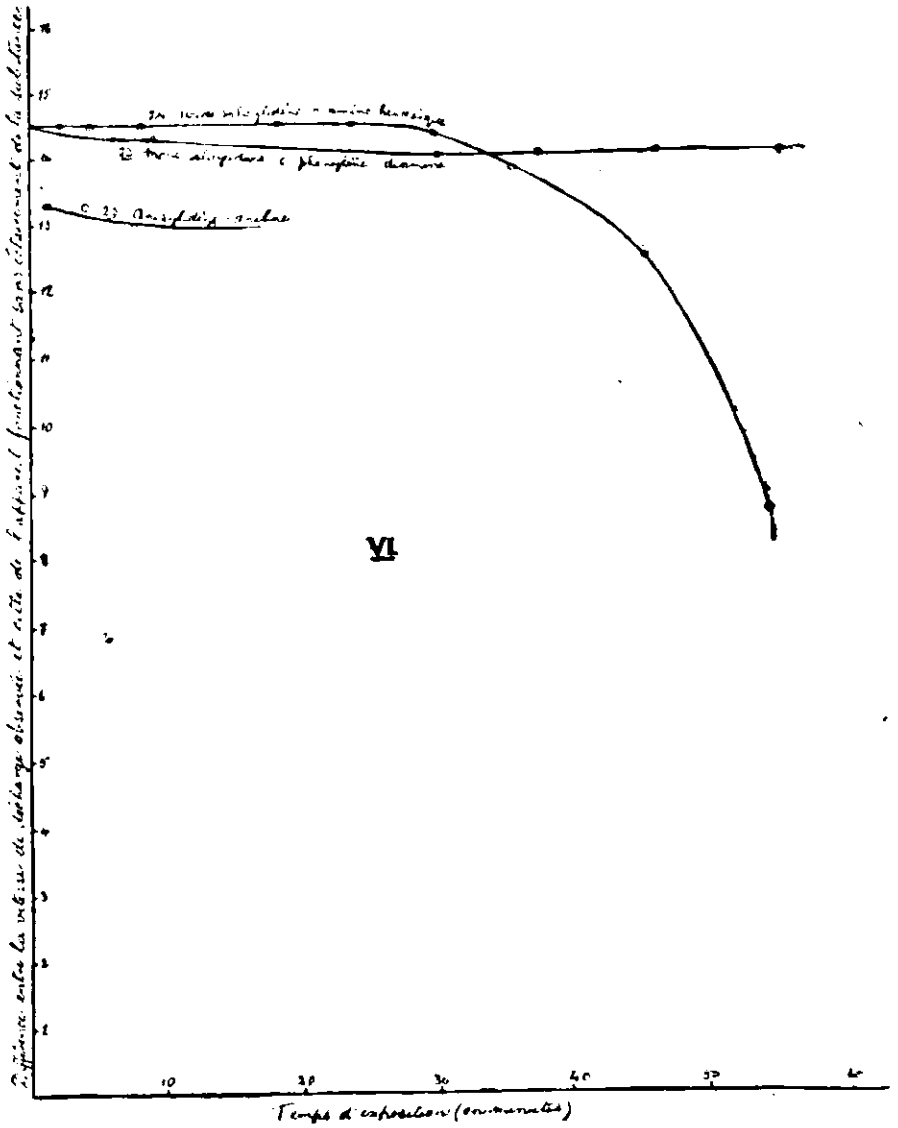
Il y a évidemment une certaine ressemblance entre la photo-



tropie et les phénomènes de phosphorescence et de fluorescence. Dans les cas de phosphorescence et de fluorescence, il y a production, sous l'influence de la lumière, d'une nouvelle bande lumineuse qui est un spectre d'émission, et dont la longueur d'onde est ordinairement plus grande que celle de la lumière excitatrice (Stokes). Dans le cas de la phototropie, il y a production d'une nouvelle bande d'absorption, et ici, aussi, la loi de Stokes semble être généralement observée (1). Stark et Steubing (2)

(1) Stobbe, *Ann. chem.*, 1899, t. **305**, p. 171.
(2) Stark et Steubing, *Phys. Zeit.*, 1908, t. **9**, p. 481.

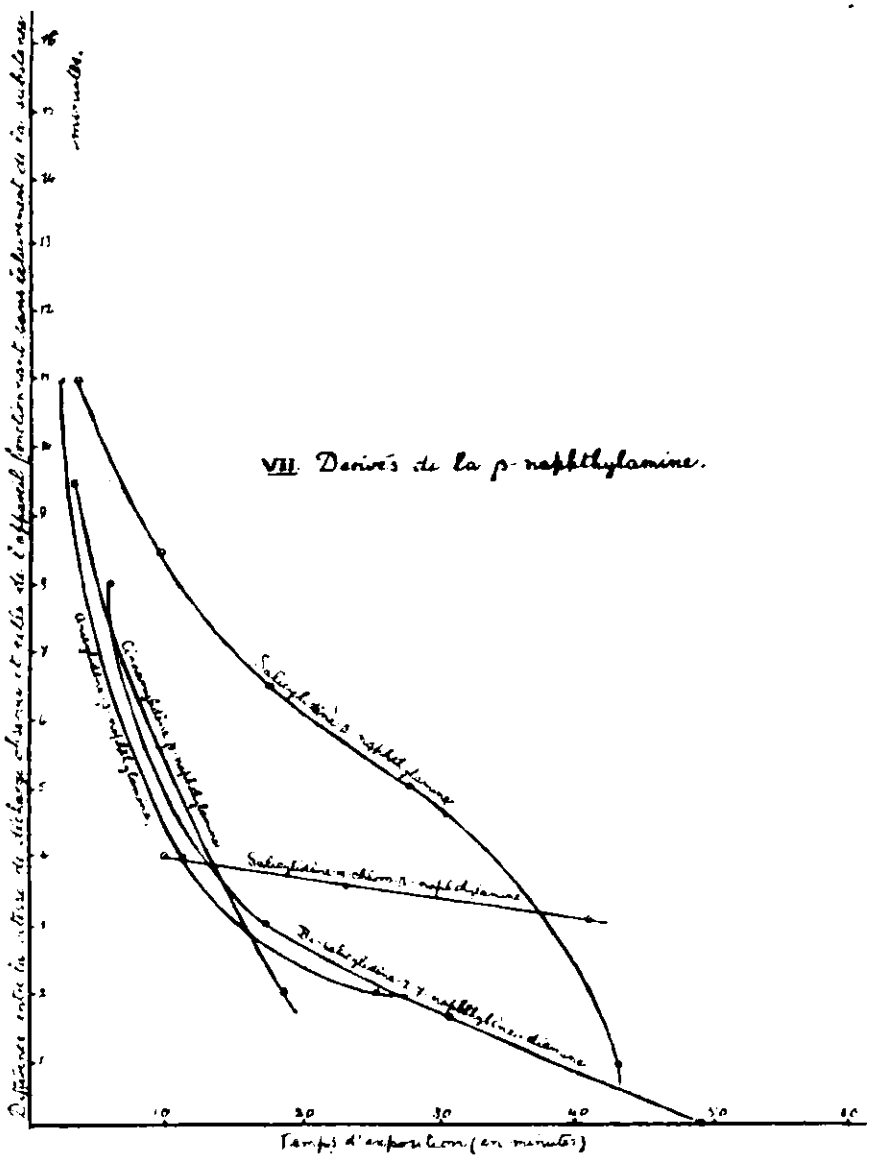
ont constaté qu'il y a une relation quantitative entre la fluorescence et l'effet photoélectrique, et ils fondent leur théorie électronique de la fluorescence sur cette conclusion. Lenard et Saeland (1) sont arrivés à une conclusion analogue dans leur étude des mélanges phosphorescents. Perrin (2) attribue la fluorescence à un dégage-



ment de lumière produit par une transformation chimique irréversible. En exposant quelques solutions fluorescentes sous l'ultramicroscope à l'arc électrique, la fluorescence cesse en peu de temps. Perrin en a conclu que l'émission de la fluorescence implique la destruction du corps fluorescent. Stobbe (3), dans un examen de la phototropie des fulgides a noté dans plusieurs cas qu'avec le

(1) Lenard et Saeland, *Ann. d. Physik.*, 1909 (4), t. **28**, p. 476.
(2) Perrin, *Ann. d. Phys.*, 1918, t. **10**, p. 133.
(3) Stobbe, *loc. cit.*

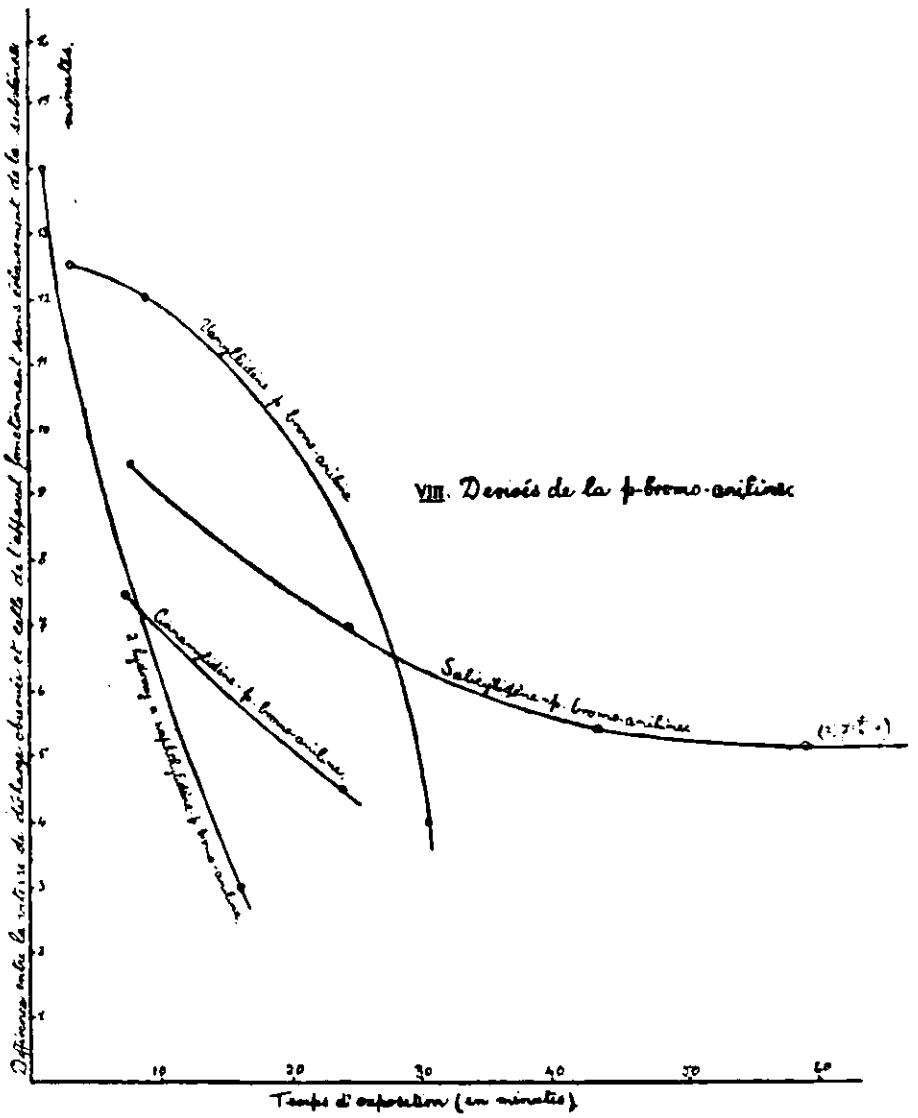
changement phototropique, qui donne, selon lui, des substances chimiquement identiques, il y avait en même temps une transformation chimique irréversible. Le composé triphénylfulgide, par exemple, est d'une couleur rouge-orangé. Il donne un phototrope brun sous l'action de la lumière. Si le corps subit le changement



phototropique très souvent, ou même s'il est simplement exposé pendant longtemps à la lumière, il se forme un corps jaune pâle qui ne redonne aucun changement phototropique et qui semble être tout à fait différent, chimiquement, de la substance primitive. Il s'agit ici, évidemment, d'une réaction photochimique ordinaire qui a lieu en même temps que la transformation phototropique, mais qui est indépendante de la phototropie.

Nous sommes porté à croire que la transformation phototropique elle-même n'est pas chimique, en ce sens que nous ne

pouvons pas l'expliquer par les formules chimiques actuelles. Il nous semble possible, cependant, qu'un corps peut, sans changer de formule de structure, exister dans des états de couleur différents. Si une bande d'absorption est produite par un arrangement particulier d'électrons dans la molécule, un simple déplacement d'un de ces électrons doit donner un changement de couleur; mais, malheureusement, le développement pratique d'une telle hypothèse est forcément empêché par l'état de notre connaissance du rôle de l'électron dans l'atome ou dans la molécule.



La phosphorescence des corps phototropiques.

La ressemblance entre la phototropie et la phosphorescence a conduit plusieurs auteurs à chercher un dégagement de lumière quand une substance phototropique, après avoir subi l'action de

TABLEAU A.

Temps d'exposition à la lumiere ultra violette.	Durée des intervalles sous la vitre violette.	Vitesse de décharge.
»	5 minutes	»
0 — 1/4 minutes	»	1/4 minutes
»	1 —	»
1/4 — 3/4 —	»	1/2 —
»	3 3/4 —	»
3/4 — 1 1/2 —	»	3/4 —
»	3 —	»
1 1/2 — 3 1/4 —	»	1 3/4 —
»	10 —	»
3 1/4 — 5 1/2 —	»	2 1/4 —
»	2 3/4 —	»
5 1/2 — 8 3/4 —	»	3 1/4 —
»	1 1/2 —	»
8 3/4 — 13 —	»	4 1/4 —
»	2 1/2 —	»
13 — 18 —	»	5 —
»	8 1/2 —	»
18 — 22 1/2 —	»	4 1/2 —
»	1 3/4 —	»
22 1/2 — 28 —	»	5 1/2 —
»	14 1/4 —	»
28 — 32 1/2 —	»	4 1/2 —
»	3 —	»

Temps d'exposition à la lumière ultra violette.	Durée des intervalles sous la vitre violette.	Vitesse de décharge.
32 1/2 — 37 1/2 minutes	»	5 minutes
»	3 1/2 minutes	»
37 1/2 — 43 —	»	5 1/2 —
»	3 —	»
43 — 49 1/2 —	»	6 1/2 —
»	1 —	»
49 1/2 — 56 1/4 —	»	7 —

la lumière, est placée dans l'obscurité. Dans aucun cas, à notre connaissance, la phosphorescence d'un corps phototropique n'a été constatée jusqu'à présent. Dans notre étude, nous avons choisi deux corps, la salicylidène-*m*-phénylène-diamine et la phénylhydrazone de la benzaldéhyde, qui ont la propriété de reprendre leur couleur primitive très vite quand elles ont été chauffées. A la température ordinaire, aucune luminosité n'a été constatée après l'exposition des substances; mais nous avons observé que si ces deux corps, après avoir changé phototropiquement, sont placés dans une étude à 100°, les substances qui les entourent deviennent phosphorescentes. Si, par exemple, la modification rouge de la phénylhydrazone de la benzaldéhyde est placée sur un verre de montre dans une étuve, le verre qui entoure le corps devient nettement phosphorescent. Par refroidissement, cette phosphorescence cesse, mais elle recommence après un nouveau chauffage, et elle continue jusqu'à ce que le corps ait repris sa couleur primitive.

Quelques expériences que nous avons faites avec la plaque phototropique sont bien d'accord avec ce phénomène. Quelques grammes de la phénylhydrazone de la benzaldéhyde, après avoir subi la transformation phototropique à la lumière solaire, étaient répandus au milieu du côté sensible d'une plaque photographique. La plaque était ensuite placée dans une boite et chauffée dans une étuve à 50° pendant 20 minutes pour accélérer le retour du corps à l'état primitif. Après développement, les parties de la plaque autour de l'endroit où était placée la substance se trouvaient

TABLEAU B.

Temps d'exposition à la lumière ultra violette.	Intervalles sans éclairement.	Vitesse de décharge.
0 — 1/2 minutes	»	1/2 minutes
»	6 minutes	»
1/2 — 2 1/4 —	»	1 3/4 —
»	4 1/4 —	»
2 1/4 — 5 —	»	2 3/4 —
»	1 1/2 —	»
5 — 9 —	»	4 —
»	3 —	»
9 — 14 —	»	5 —
»	10 —	»
14 — 21 1/2 —	»	7 1/2 —
»	9 1/2 —	»
21 1/2 — 29 1/2 —	»	8 —
»	2 1/2 —	»
29 1/2 — 38 1/2 —	»	9 —
»	1 1/2 —	»
38 1/2 — 47 3/4 —	»	9 1/4 —
»	7 —	»
47 3/4 — 57 1/4 —	»	9 1/2 —

noircies. Nous avons répété cette expérience en plaçant une feuille de clinquant au-dessous de la substance. Cette fois, il y avait une image en noir de la feuille de clinquant sur la plaque et, comme dans la première expérience, les autres parties de la plaque qui n'étaient pas en contact avec la substance étaient noircies. Dans

une troisième expérience, pour éviter toute action chimique directe entre la substance et la plaque, nous avons enveloppé celui-ci de papier noir. Un morceau de plomb placé sur cette enveloppe était couvert de benzaldéhyde-phénylhydrazone qui avait été exposée à la lumière. Après développement nous avons trouvé que toute la plaque était noircie, mais au milieu, il y avait une image du morceau de plomb plus noire encore que le reste.

Ces résultats trouvés grâce à la plaque photographique s'accordent avec la nature de la phosphorescence observée. Il faut se rappeler, en même temps, que la phosphorescence est plutôt une propriété de mélanges que de substances pures. Il est à remarquer, finalement, que Mourelo (1), en travaillant avec des échantillons de sulfure de calcium mélangés avec le manganèse et le bismuth comme phosphorogènes, a constaté la phototropie dans ses produits au lieu de la phosphorescence.

N° 97. — Étude du système brome-tellure. — Sur la nature du sous-bromure de tellure, par M. A. DAMIENS.

(18.8.1921.)

Berzélius (2) a indiqué l'existence de deux bromures de tellure : un sous-bromure noir et un bromure jaune qui est le tétrabromure $TeBr^4$. Sur le premier qu'il n'a pas analysé, il donne peu de détails. Brauner (3) l'a préparé de nouveau et il en a fait des analyses : ses chiffres concordent à peu près mais non exactement avec la formule $TeBr^2$. Le corps est décrit comme très hygroscopique, et l'analyse est pour cela difficile, ainsi que l'a fait remarquer Metzner (4). Par ailleurs, toutes ses propriétés étudiées par Berzélius ne paraissent pas différentes de celles d'un mélange de tétrabromure et de tellure.

Gernez (5) a observé que les vapeurs violettes qui laissent déposer le produit de composition $TeBr^2$ possèdent un spectre d'absorption caractéristique, dont les raies les plus remarquables sont dans le rouge et le jaune.

Les constantes physiques données pour le sous-bromure sont

(1) Mourelo, *C. R.*, 1915, t. **161**, p. 172-175.
(2) Berzélius, *Ann. Ch. Phys.*, 1835 (2), t. **58**, p. 270.
(3) Brauner *Mon. f. Ch.*, 1889, p. 454.
(4) Metzner, *Thèse Sciences*, 1898, p. 76.
(5) Gernez, *C. R.*, 1870, t. **74**, p. 1190.

très variables. Il fond à 280° environ (Carnelley et Williams) (1), à environ 210° (Brauner). Il bout à 339° (Carnelley et Williams), à 280° dans le vide (Brauner). Ces divergences nous ont fait penser qu'il y aurait intérêt à être fixé exactement sur la nature de ce composé.

Nous avons donc repris l'étude systématique du système brome-tellure en appliquant les procédés antérieurement suivis pour les iodures de tellure : analyse thermique, métallographie, étude de la vaporisation.

Analyse thermique et métallographie. — Le brome et le tellure se combinent à la température ordinaire pour donner le tétrabromure $TeBr^4$ Le brome ne dissolvant pas sensiblement ce dernier, l'étude thermique se réduit à celle du système Te-$TeBr^4$. La courbe a pu être tracée dans toutes ses parties, en évitant pendant les déterminations l'action de l'air et celle de l'humidité atmosphérique, en opérant comme nous l'avons fait pour le système iode-tellure (2).

Nous donnons ci-contre l'ensemble des chiffres trouvés et la courbe (*fig.* 1) correspondante.

Le brome utilisé dans ces essais était du brome commercial que nous avons purifié d'abord par lavages répétés à l'eau, puis à l'eau chargée de bromure de potassium. Après décantation et dessiccation sur l'acide sulfurique, on a réalisé plusieurs distillations fractionnées dans un appareil tout en quartz, en rejetant chaque fois les têtes et les queues de distillation.

Les expériences ont été faites dans l'ordre de classement des chiffres et des lettres qui les désignent, 1-A, 1-B, ..., le passage d'une expérience à l'autre étant fait par addition au mélange soit de tellure, soit de tétrabromure. Lorsque l'on est parti d'un mélange initial nouveau, le chiffre précédant la lettre indicatrice est avancé d'une unité, 2-A, et l'expérience est poursuivie comme précédemment : 2-A, 2-B.... La répétition et la variété des déterminations assure la rigoureuse exactitude des points singuliers observés.

L'analyse thermique ne met en évidence qu'un composé : le tétrabromure. Elle montre l'existence d'un point d'eutexie E et celle d'un point de transition E', ce dernier correspondant à un palier (solidus) sur lequel se décompose ou se dépose une solution solide AB de tétrabromure dans le tellure. Il existe de

(1) Carnelley et Williams, *Journ. chem. Soc.*, 1879, t. **35**, p. 563 ; 1880, t. **37**, p. 125.

(2) A. Damiens, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 512.

Numéro d'ordre.	Brome 0/0	Solidification commençante.	Palier AB.	Palier CB.	Trainage et fin de cristallisation.	Durée 0/0 gr en min. AB.	CB.	Trainage.
	Tellure pur..		453°					
4.P	4,60	423°	224°					
4.O	9,59	396	224					
4.N	15,79	350	224			25		
4.M	21,37	288	225			28		
4.L	23,84	255	224,5			34		
4.J	26.20	241	225		219°	23		10
4.K	28,24	229,5	223,5		204	11		34
4.1	29,41	(S) 222.5		(S) 200°			8	
4.H	31,31	(S) 218		201			(1)	
4.G	33,49	(S) 212		200			23	
4.F	36,00	202		202			56	
4.E	39,00	205		202			40	
4.D	45,43	232		201,5			26	
4.C	48,05	242		199			25,5	
1.D	53,08	262		200			15	
5.B	55,31	271		200			13	
1.C	55,54	272		200			(1)	
4.B	57,50	281		200			11	
3.C	59,73	288		200			4,5	
2.D	63,89	316			268			
2.B	65,20	322			285			
2.C	»	321			286			
		321			286			
		321			286			
4.A	67,48	337,5			(1)			
3.B	68,82	341			308			
5.A	69,00	343			324			
1.A.B	71,22	361,5			350			
3.A	71,49	363°5 (2)						
2.A	71,49 (TeBr⁴)	363,5 (2)						

(1) Durée non mesurée.

(2) Détermination faite dans la vapeur de brome, le tétrabromure étant faiblement dissocié dès sa fusion.

plus des solutions solides B' de tellure dans le tétrabromure de l'autre côté du point eutectique. La courbe des durées de cristal-

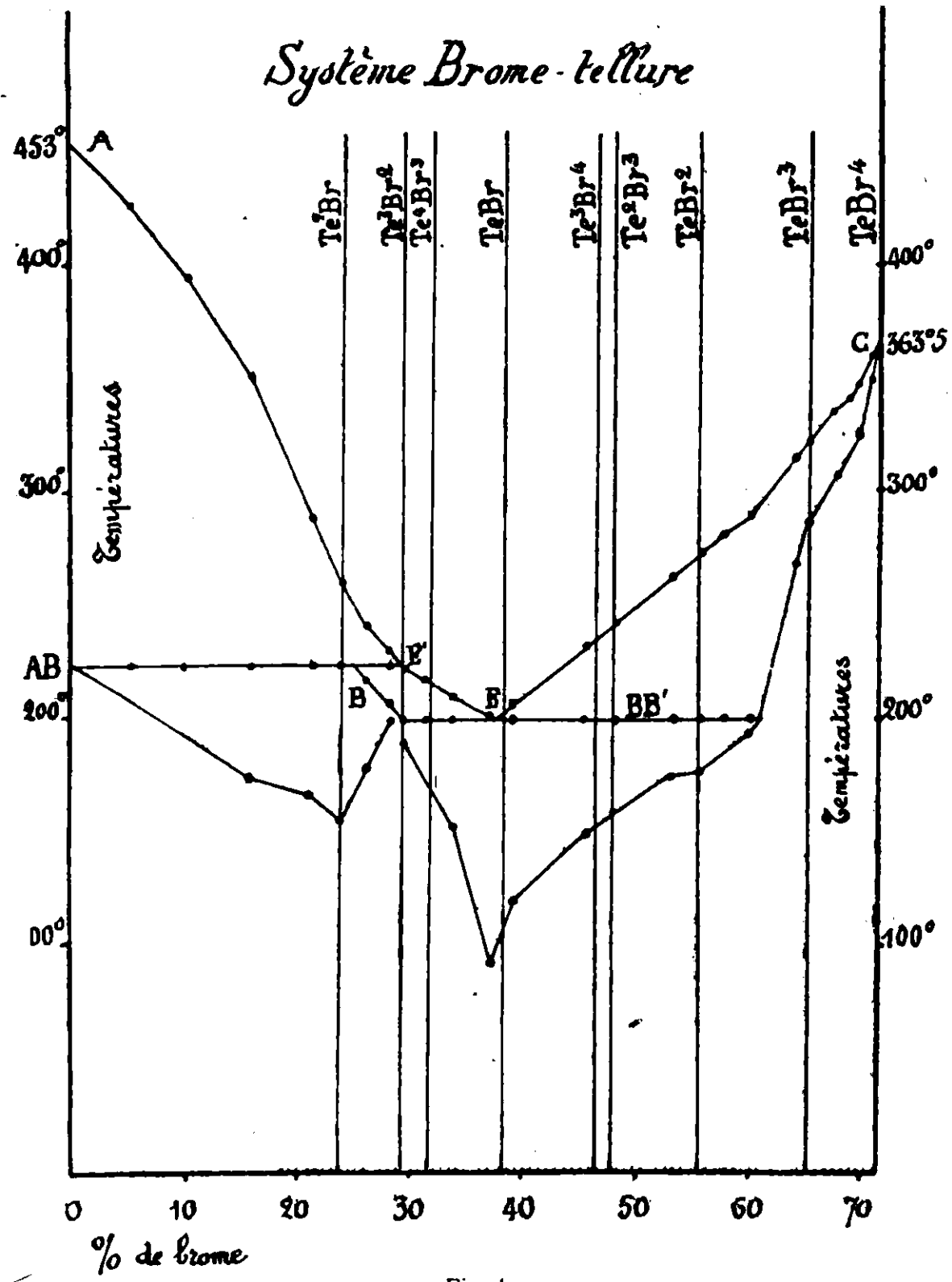


Fig. 1.

lisation appuie exactement les conclusions des courbes de solidus et de liquidus.

Les points singuliers de la courbe sont données dans le tableau ci-dessous. Les constituants indiqués ont été observés à l'examen métallographique.

	Composition Br 0/0.	Point de fusion.
A. — Tellure	0	453°
AB. — Solution solide Te — $TeBr^4$.	24	décomposé à 224-226°
B. — Solutions solides Te — $TeBr^4$ à composition variable.....	24 à 29	Fusion non à point fixe, et variable avec la composition
BB'. — Eutectique : solution solide Te — $TeBr^4$ avec solution solide $TeBr^4$ — Te.....	36	200°
B'. — Solutions solides $TeBr^4$ — Te à composition variable.....	61 à 71,49	Fusion non à point fixe, et variable avec la composition
C. — Tétrabromure $TeBr^4$	71,49	363°5

On n'observe aucune particularité au point de la courbe correspondant à la composition $TeBr^2$.

Le produit de composition $TeBr^2$ (55,54 0/0 de brome), fondu et refroidi, laisse cristalliser d'abord des solutions solides B' de tellure dans le tétrabromure, à partir de 272°; la température s'abaisse régulièrement, puis à 200° se dépose l'eutectique BB' jusqu'à complète solidification. Ces deux constituants se retrouvent à l'examen métallographique.

L'analyse thermique et la métallographie montrent que à l'état solide ce corps se présente comme un mélange de solutions solides de tellure dans le tétrabromure, à composition variable, et d'un eutectique de deux solutions solides, l'une de tellure dans le tétrabromure, l'autre de tétrabromure dans le tellure.

L'application de ces méthodes conduit donc à admettre l'inexistence comme composé défini du sous-bromure $TeBr^2$, dans les conditions normales d'équilibre et à l'état solide.

Etude de la vaporisation. — Nous avons appliqué ici la méthode déjà employée par nous pour le système iode-tellure, consistant à

étudier la vaporisation de mélanges de compositions différentes, chauffés dans le vide à des températures variables et pouvant être choisies aussi basses que possible. On examine d'une part les résidus, d'autre part les substances sublimées, puis on détermine leur composition, et, pour ces dernières, la vitesse de vaporisation.

En opérant ainsi, on obtient des résultats très différents de ceux que nous a fournis le système iode-tellure. Nous avons fait ainsi trois expériences, l'une à 150°, où tous les produits restent entièrement solides, les autres à 220° et 280°, où se réalise la fusion, totale ou partielle, selon la composition des produits chauffés.

En fin d'expérience, on observait dans chaque tube un résidu non volatilisé et deux produits sublimés. L'un de ceux-ci, déposé dans les parties plus froides, se présentait comme une masse fibreuse noire ; l'autre jaune, très semblable au tétrabromure, s'était déposé entre le résidu et le produit précédent. En ce qui concerne chacun de ces sublimés, on a déterminé la vitesse moyenne de vaporisation (par gramme à l'heure) et la composition quand la quantité déposée le permettait.

Voici le détail des diverses expériences.

1° Température..... 150°
Durée du chauffage..... 2 heures

	Composition du produit initial (Brome 0/0).							
	9.50.	21.37.	26.20.	44.27.	55.54 ($TeBr^2$).	56.20.	69.00.	71.49 ($TeBr^4$).
ect des résidus (1).	gris	gris	gris	gris	gris jaunâtre	jaune grisâtre	jaune grisâtre	jaune
lasse noire :								
esse moyenne de aporisation.....	0,0093	0,0132	0,0143	0,023	0,0346	0,0358	0,0194	0,0015
nposition (2) Br 0/0.	»	»	54,80	56,44	55,81	55,90	56,00	»
ristaux jaunes :								
esse moyenne de aporisation	trop faible pour être mesurable							

(1) Le tellure est de couleur gris noir, le tétrabromure de couleur jaune.
(2) Théorie pour $TeBr^2$: Te 0/0, 44.46; Br 0/0, 55.54.
— $TeBr^4$: Te 0/0, 28.51; Br 0/0, 71 49.

2° Température..... 220°
Durée du chauffage..... 2 heures

	Composition du produit initial (Brome 0/0).							
	9.59.	21.37.	26.20.	44.27.	55.54 ($TeBr^2$).	56.20.	69.00	71.[illegible] ($TeBr^4$)
Aspect des résidus ...	gris	gris	gris	gris	gris	jaune	jaune	jaune
Masse noire :								
Vitesse moyenne de vaporisation.....	0,0657	0,1617	0,2324	0,3835	0,4870	0,5040	0,029[illegible]	0,[illegible]
Composition Te 0/0...	45,10	44,43	44,50	44,00	44,81	44,60		
— Br 0/0...							56,10	
Cristaux jaunes :								
Vitesse moyenne de vaporisation.....	traces	traces	traces	traces	traces	traces	0,008	0,0[illegible]

3° Température..... 280°
Durée du chauffage..... 1 heure

	Composition du produit initial (Brome 0/0).							
	9.59.	21.37.	26.20.	44.27.	55.54 ($TeBr^2$).	56.20.	69.00.	71.[illegible]
Aspect des résidus ...	gris	gris	gris	gris	gris	jaune	jaune	[illegible]
Masse noire :								
Vitesse moyenne de vaporisation	0,119	0,277	0,385	0,714	0,890	0,910	0,0[illegible]	[illegible]
Composition Te 0/0...	44,02	44,47	45,65	44,84	44,59	44,56	»	
Cristaux jaunes :								
Vitesse moyenne de vaporisation.....	traces	traces	traces	traces	traces	0,0218	0,14[illegible]	0,[illegible]
Composition Te 0/0...	»	»	»	»	»	»	28,[illegible]	[illegible]

Ces tableaux mettent en évidence les conclusions suivantes :

1° Si l'opération est suffisamment prolongée, les résidus de distillation sont constitués par du tellure, quand le produit initial a une teneur en brome inférieure ou égale à celle qui correspond à la formule $TeBr^2$, par du tétrabromure, quand la teneur en brome est plus élevée. Si l'opération est insuffisamment prolongée, l'aspect des résidus montre que l'on tend vers le phénomène précédent;

2° Quelle que soit la composition du mélange chauffé, des deux produits sublimés, la masse noire a toujours la composition du sous-bromure $TeBr^2$, les cristaux jaunes celle du tétrabromure $TeBr^4$.

Dans tous les cas, comme l'indique la figure jointe (*fig.* 2), la courbe des vitesses de vaporisation du produit noir présente nettement un maximum au voisinage du point correspondant à la composition $TeBr^2$. Le maximum n'est pas exactement à ce point : il est un peu reporté vers la droite (teneur plus élevée en brome) parce qu'il y a une légère sublimation de tétrabromure, même pour le produit de composition $TeBr^2$, qui laisse un faible résidu de tellure. Les produits plus riches en brome laissent par contre un résidu de tétrabromure ;

3° La proportion de vapeur $TeBr^4$ qui est émise est variable. Elle est extrêmement faible quand la masse chauffée renferme un excès de tellure, par rapport à la formule $TeBr^2$; elle s'accroît ensuite régulièrement, quand il y a un excès croissant de brome.

La courbe des vitesses de vaporisation du tétrabromure présente ainsi un point anguleux au voisinage de la composition $TeBr^2$.

En somme, *tous ces faits relatifs à l'étude de la vaporisation conduisent à considérer que la composition $TeBr^2$ doit être celle d'un composé défini.*

Il y a donc opposition entre les résultats de l'analyse thermique et ceux fournis par l'étude de la vaporisation. La première ne met en évidence à aucun moment le sous-bromure, et cependant tous les produits émettent une vapeur de composition $TeBr^2$ quand on les chauffe, *même à 150° où les masses restent entièrement solides.*

Pour comprendre les causes de cette divergence, nous avons cherché à nous rendre compte des condition de formation du composé $TeBr^2$. Pour cela, nous avons préparé deux séries de cinq tubes contenant : le premier, du tétrabromure ; le second, du tellure ; le troisième, les deux produits mélangés ; le quatrième,

les deux produits parfaitement séparés par du coton, le tétrabromure étant au fond du tube; le cinquième, un sublimé noir de

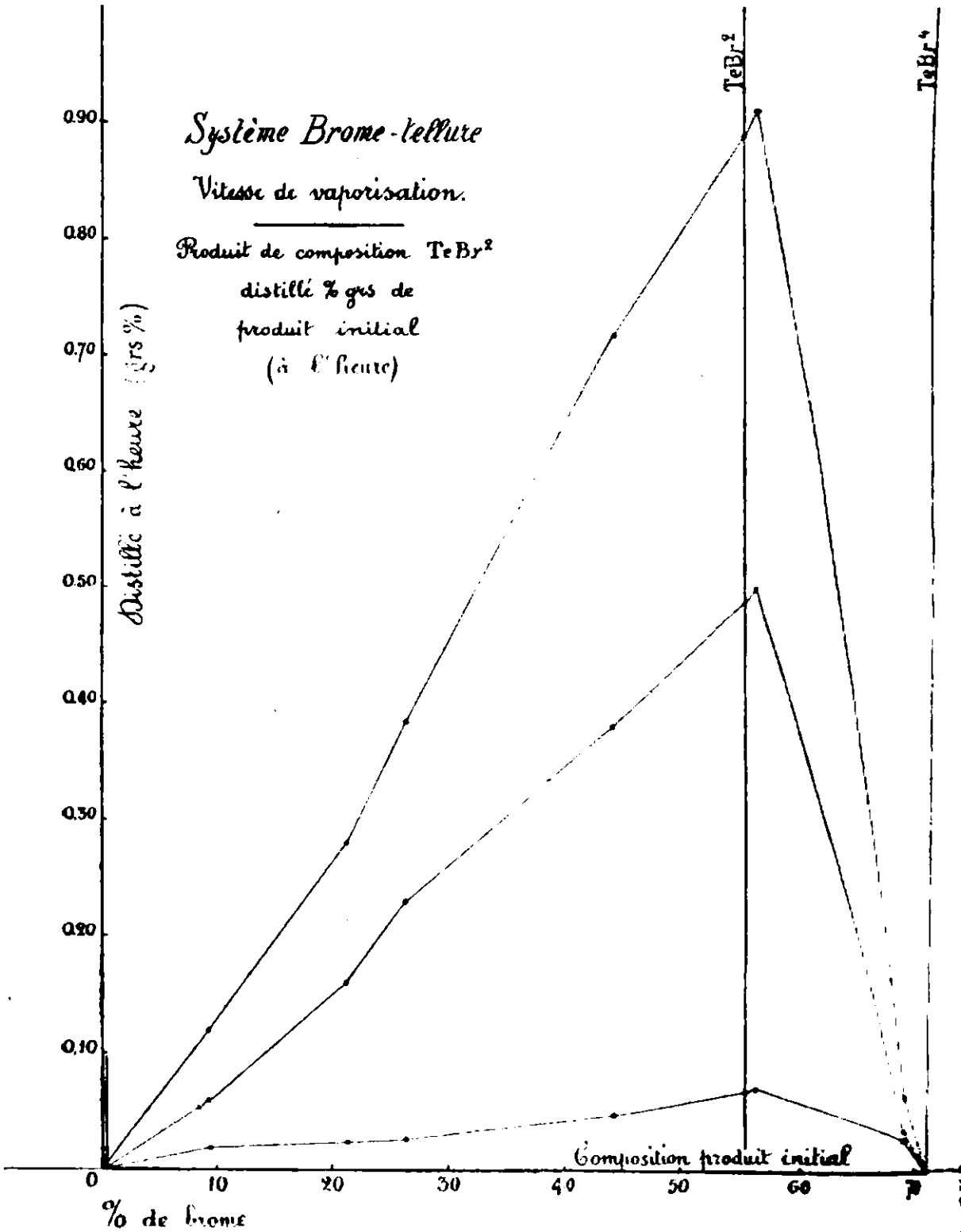


Fig. 2.

composition $TeBr^2$ obtenu dans une expérience antérieure. Les tubes, scellés dans le vide, ont été chauffés à 115° pendant

18 heures (1re série) à 92° pendant 15 heures (2e série). *Ces températures sont inférieures respectivement d'environ 90° et 110° à celle où peut se produire la première fusion.* Voici ce qui a été observé :

Numéro des tubes	Produit initial.	Observations.
1	$TeBr^4$	Sublimé jaune très faible ($TeBr^4$)
2	Te	0
3	$TeBr^4$ et Te mélangés	Sublimé noir abondant ($TeBr^2$)
4	$TeBr^4$ et Te séparés	Sublimé noir très faible ($TeBr^2$)
5	Composition moyenne $TeBr^2$	Sublimé noir abondant ($TeBr^2$)

Le sublimé noir de composition $TeBr^2$ n'est donc pas dû à une sublimation mixte de tétrabromure et de tellure, ce dernier n'étant pas volatil à ces températures (tube 2). D'autre part, le tétrabromure, très faiblement volatil (1) attaque *par sa vapeur* le tellure pour donner le sous-bromure plus volatil (3 et 4). Si le tétrabromure et le tellure sont en contact (3), l'attaque se produit plus rapidement que si la vapeur doit diffuser à travers du coton (4).

Lorsque l'on opère à une température assez élevée pour qu'il y ait fusion totale ou partielle de la masse chauffée, nous savons que le tellure se dissout dans le tétrabromure : le sous-bromure se forme alors aux dépens des deux corps intimement mêlés à l'état de solution.

Le sous-bromure $TeBr^2$ existe donc à l'état gazeux. C'est ce qui explique les propriétés spectrales de la vapeur décrites par Gernez.

L'ensemble des faits observés peut se comprendre aisément en considérant que le sous-bromure, stable à l'état gazeux, instable à l'état solide, est un corps endothermique à partir du tellure et du tétrabromure. Nous avons vu que sa vapeur peut se produire à basse température par action de la vapeur de tétrabromure sur le tellure solide, à température plus élevée, aux dépens d'une solu-

tion liquide de tellure dans le tétrabromure. Il y a réduction de tétrabromure gazeux ou liquide par le tellure :

$$TeBr^4 + Te = 2TeBr^2$$

Dans tous les cas, le sous-bromure est le plus volatil des trois constituants mis en jeu, $TeBr^4$, $TeBr^2$, Te. Dès qu'il s'en est vaporisé, il s'en reforme aussitôt, de sorte que finalement on peut épuiser (1) le tellure ou le tétrabromure, en excès dans le produit initial par rapport à la formule $TeBr^2$. Le sous-bromure en se vaporisant entraîne avec lui une petite quantité de tétrabromure qui a échappé à l'action réductrice du tellure, et qui, moins volatil, se dépose le premier et séparément, si la vaporisation est lente. Si elle était assez rapide pour que cette séparation n'ait pas le temps de se faire, le produit solide obtenu aurait une teneur en brome plus ou moins excessive, par rapport à la formule $TeBr^2$.

En raison de l'instabilité du sous-bromure à l'état solide, ce corps se décompose en passant de l'état gazeux à l'état solide, et c'est pour cela que les propriétés qu'il présente alors sont identiques à celles d'un mélange de tétrabromure et de tellure. Les cristaux noirs parfois très gros que laisse déposer la vapeur, dans les conditions habituelles d'une sublimation lente, sont constitués par une solution solide de tétrabromure et de tellure.

En résumé, cet examen du système brome-tellure, nous a permis de montrer que le sous-bromure de tellure obtenu par fusion ou par sublimation lente, n'est qu'un mélange de tétrabromure et de tellure formant entre eux des solutions solides.

Le sous-bromure de tellure $TeBr^2$ est cependant un corps bien défini, qui a une existence certaine à l'état gazeux, et est instable à l'état solide. Ce composé existe bien, mais lorsqu'on croit l'avoir obtenu dans les conditions indiquées plus haut, on n'est finalement en présence que de ses produits de décomposition.

D'autre part, l'observation faite ici a une portée assez générale. Elle montre que si l'analyse thermique ne peut pas, dans tous les cas, renseigner sur toutes les possibilités de réaction des corps mis en jeu, elle constitue un guide extrêmement précieux pour déterminer les conditions de stabilité de composés intermédiaires mis en évidence par d'autres méthodes. Elle est alors utilement

(1) Très sensiblement tout au moins, étant donné ce qui a été dit plus haut, relativement à la valeur des résidus de distillation et à la position du maximum de la courbe des vitesses de vaporisation.

complétée, pour la recherche des composés définis, par l'étude analytique de la vaporisation, si cette dernière est réalisable.

(Laboratoire de M. le professeur Lebeau, Faculté de pharmacie).

N° 98 — Action comparative de la chaleur sur la cellulose, l'hydro et l'oxycellulose et caractérisation de l'hydrocellulose par la chaleur sèche; par M. Ed. JUSTIN-MUELLER.

(28.9.1921)

En faisant agir un fer chaud sur un tissu de coton dont la chaîne était imprégnée d'une quantité notable de chlorure de magnésium, nous avons obtenu un phénomène caractéristique.

L'ensemble avait un aspect roussi, mais examiné à la loupe la chaîne seule avait subi l'action du fer chaud, elle était d'une teinte brun-jaunâtre alors que la trame était restée complètement blanche.

Un tissu semblable, mais dont la chaîne était exempte de chlorure, roussi comparativement puis soumis à la loupe, présentait un aspect uniforme. La trame ainsi que la chaîne étaient également roussies, elles avaient la même teinte brun jaunâtre.

Dans le premier cas le chlorure de magnésium a été (ou du moins partiellement) dissocié par la chaleur :

$$MgCl^2 + H^2O \rightarrow MgO + 2HCl$$

L'HCl mis en liberté transforme la cellulose en hydrocellulose et celle-ci, d'après l'observation faite, se caramélise à une température moins élevée que ne le fait la cellulose.

Pour avoir des données exactes à ce sujet et en même temps pour contrôler le phénomène observé nous avons chauffé à l'étuve des échantillons de cellulose (non hydrolysée), d'hydrocellulose, de celluloses hydrolysées partiellement et à des degrés différents et d'oxycellulose (exempt d'hydrocellulose).

Entre 130 et 140° C les échantillons hydrocellulosés ont commencé à jaunir et se sont caramélisés (tout roussi en brun jaunâtre) entre 145 et 150° C, à cette température l'oxycellulose jaunit à peine et la cellulose ne commence à jaunir qu'à partir de 180° C.

L'action caramélisante a été la même ou à peu près sur les divers échantillons hydrolysés, qui après la caramélisation étaient pour ainsi dire complètement désagrégés. Ils n'offraient plus la moindre résistance alors que celle-ci était encore relativement bonne avant la mise à l'étuve.

Le pouvoir réducteur vis-à-vis de la liqueur cupro-alcaline avait augmenté après la caramélisation d'environ 50 0/0.

Conclusion. — La particularité de l'hydrocellulose de se caramériser à une température beaucoup moins élevée que la cellulose et moins élevée que l'oxycellulose peut être mise à profit pour la caractériser.

A cet effet l'échantillon à examiner est soumis à l'étuve sèche à une température variant entre 130 à 150° C; en présence d'hydrocellulose l'échantillon prend une teinte roussie brun jaunâtre, alors que la cellulose ne change pas et que l'oxycellulose (exempt d'hydrocellulose) ne prend qu'une très légère teinte à peine jaunâtre.

(Laboratoire de la Manufacture Vosgienne de Matières colorantes.)

N° 99. — Sur les sulfonations en présence d'iode ; par M. V. AUGER et Mlle M. VARY.

(1.9.1921)

Sulfonation de l'acide benzoïque.

Nous avions pensé, dans le but de préparer des sulfonephtaléines, pouvoir obtenir économiquement l'acide *o*-sulfobenzoïque nécessaire, en utilisant la réaction indiquée par J. Nath Ray et M. Lac Dey (1), c'est-à-dire en sulfonant l'acide benzoïque en présence d'une petite quantité d'iode.

Bien que nous ayons suivi soigneusement les indications de ces auteurs, nous avons tout d'abord constaté que la sulfonation était loin d'être aussi complète qu'ils l'indiquent : en effet, après une chauffe prolongée au delà de 8 h. à 190°, il restait encore 50 0/0 de l'acide non sulfoné, au lieu des 95 0/0 annoncés. Mais ce qui est beaucoup plus grave, c'est que le produit de sulfonation, qui d'après les auteurs, serait l'isomère ortho, est un mélange des trois isomères possibles dans lequel prédomine l'isomère méta, dans la proportion de 90 0/0 environ.

Devant ces résultats, nous avons alors effectué des sulfonations comparatives, avec ou sans iode, en ayant soin, pour ces dernières, que le catalyseur soit toujours en abondance dans la masse, et nous avons constaté que, dans les deux cas, les résultats étaient les mêmes au point de vue qualitatif ou quantitatif.

(1) J. Nath Ray et M. Sac Dey. *Journ. ch. Soc. Lond.*, t. **117**, p. 1405.

Exemple :

$C^6H^5CO^2H$.	SO^4H^2.	$t°$.	Temps en heures.	$C^6H^5CO^2H$ non sulfoné.	
12gr	9cc	185°	5	avec I, 9gr	sans I, 7gr
35	35	185	8	— 17	— 19
12	25gr à 20 % SO^3	185	8	— 0	— 0

Le mélange des acides sulfonés obtenus fondait vers 133°, mais cette donnée est sans utilité puisqu'on n'a pas encore donné le point de fusion de l'acide méta.

MM. Ray et Dey ont noté que, par fusion alcaline, le produit sulfoné fournit de l'acide salicylique, et en ont conclu avoir affaire à l'acide ortho, mais ils n'ont pas fourni d'indications quantitatives. De notre côté, en opérant la fusion avec beaucoup de soin, c'est à peine si nous avons pu constater l'existence de l'acide salicylique en utilisant la réaction ultra-sensible du $FeCl^3$; c'est pourquoi nous avons dû renoncer à cette méthode pour doser l'acide orthosulfoné. Par contre, nous avons trouvé, dans la condensation de l'acide de sulfonation avec le phénol en présence d'acide sulfurique, un procédé bien plus facile et surtout bien plus sensible que le précédent. L'isomère orthosulfoné est le seul qui, dans ces conditions, puisse donner naissance à la sulfophénolphtaléine, facile à reconnaître par son sel rouge-violet en solution alcaline. Voici comment nous avons opéré : 1 gr. de l'acide à essayer est mélangé avec 1 gr. de phénol, et 3 gouttes de SO^4H^2 ; on chauffe le tout, dans un tube à essais, pendant 8 h. au bain d'huile, vers 140°. Pour avoir un terme de comparaison les essais ont été effectués simultanément avec un échantillon formé d'acide *m*-sulfobenzoïque purifié par cristallisation de son sel acide de sodium, et avec un autre échantillon contenant ce même acide additionné de 0gr,01 d'acide *o*-sulfobenzoïque provenant de la saccharine. Le contenu des tubes est ensuite traité à l'eau, alcalinisé et dilué de façon à pouvoir effectuer les comparaisons colorimétriques.

Nous avons ainsi trouvé les teneurs suivantes en acide *o*-sulfoné dans les produits des diverses sulfonations :

Acide *m*-sulfonique purifié : teneur en acide ortho...	0,035 %
— sulfoné sans iode, avec SO^4H^2.....	1,1
— sulfoné sans iode, avec oléum à 20 0 0.....	1,0
— sulfoné en présence d'iode.....	1,1

La proportion d'acide *o*-sulfoné est donc la même, avec des variations ne dépassant pas 10 0/0, quel que soit le mode de sulfonation et la concentration de l'acide.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux que M. Maarse (1) a obtenus dans son étude sur la sulfonation de l'acide benzoïque en présence de SO^4H^2 seul ou additionné de catalyseurs.

Cet auteur est arrivé aux conclusions suivantes :

1° L'acide benzoïque, sulfoné en présence de SO^4H^2 concentré ou légèrement fumant, fournit un mélange d'isomères para et méta mais pas du tout d'acide ortho sulfoné ; il en est de même en présence de catalyseurs tels que SO^4K^2 ou SO^4Ag^2 ;

2° La sulfonation effectuée en présence de SO^4Hg donne un produit qui contient environ 0,7 0/0 de dérivé orthosulfoné.

Maarse a utilisé deux procédés pour rechercher l'acide ortho : la fusion alcaline, suivie de la réaction salicylique, et la transformation en saccharine avec essai du goût sucré. Nous pensons que c'est au manque de sensibilité de ces deux réactions qu'est due la différence entre les conclusions de cet auteur et les nôtres ; en particulier, la fusion alcaline est beaucoup plus délicate qu'on ne croirait tout d'abord ; elle ne donne pas toujours des résultats positifs avec des mélanges pauvres en isomère ortho, comme c'est ici le cas.

En résumé, la présence de l'acide *o*-sulfonique est constante dans le produit de sulfonation de l'acide benzoïque, au moyen d'un acide sulfurique à 94 0/0, 100 0/0, ou contenant 20 0/0 de SO^3 ; le mélange contient environ 1 0/0 d'isomère ortho, 15 0/0 de para, et le reste en méta ; les catalyseurs employés jusqu'ici et en particulier l'iode, ne jouent aucun rôle et ne changent pas sensiblement ces proportions.

Au cours de ce travail, nous avons dû, pour identifier l'acide *m*-sulfobenzoïque, préparer l'amide $C^6H^4<\begin{matrix}CO^2NH^2\ (1)\\SO^2NH^2\ (3)\end{matrix}$ qui d'après Limpricht et Uslar (2), fond à 170°, mais nous avons constaté que le produit pur fond à une température sensiblement plus élevée, soit : à 176°.

Nous avons aussi préparé l'acide *m*-sulfobenzoïque pur, en partant du sel de sodium acide recristallisé, transformé en chlorure puis hydrolysé. Le point de fusion est alors de 133°.

Sulfonation de la pyrocatéchine.

La note de J. N. Ray et M. L. Dey dit que la pyrocatéchine, en

(1) Maarse, *R. tr. ch. P.-B.*, 1914, t. **33**, p. 207.
(2) Limpricht et Uslar, *Lieb. Ann.*, t. **102**, p. 253.

présence d'iode et d'acide sulfurique, à 55°, fournit un dérivé monosulfoné en position 4 tandis que la sulfonation simple ne donne naissance qu'à l'isomère 3.

Étant donnés les résultats que nous a fournis l'acide benzoïque, nous avons pensé qu'il pouvait, là aussi, y avoir une erreur, et nous avons effectué des séries de sulfonations, en présence et en absence d'iode, à 55° et à 100°.

Un mélange de 1 p. de pyrocatéchine et 2 p. de SO^4H^2, chauffé pendant 1 h. 1/2 à 55°, fournit un acide sulfonique brut dans lequel l'acide monosulfoné ne représente guère que 30 0/0, en même temps que beaucoup d'acide disulfoné-3.4, dont le sel de baryum est à peu près insoluble dans l'eau froide.

La différentiation entre les isomères monosulfonés-3 et 4 est très facile, car l'isomère 3 fournit un sel de Ba cristallisant en prismes aplatis contenant $4H^2O$, tandis que l'autre donne un sel de Ba anhydre et cristallisé en aiguilles.

En opérant avec ou sans iode, les résultats ont été absolument identiques; le sel de baryun obtenu est homogène et cristallisé en prismes ; le dosage du Ba effectué par calcination a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $[C^6H^3(OH)^2SO^3]^2.Ba.4H^2O$.
Sel obtenu avec iode, $BaSO^4$....	39,75	39,59
— sans iode, $BaSO^4$....	39,56	»

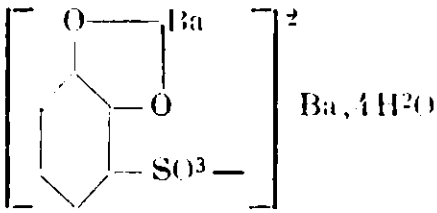
Nous avons, en outre, fait les remarques suivantes :

Pour obtenir un bon rendement en dérivé monosulfoné, il faut, soit opérer à froid comme le recommande M. Cousin (1), soit effectuer la sulfonation avec 1,1 mol. de SO^4H^2, vers 80-100°, pour éviter le plus possible la formation d'acide disulfonique. Dans ce dernier cas, on enlève d'abord SO^4H^2 en excès par l'addition ménagée d'eau de baryte, on extrait à l'éther le peu de pyrocatéchine non attaquée, et enfin, après avoir transformé la solution acide en sel de Barytin, on insolubilise le sel disulfonique en ajoutant environ 3 vol. d'alcool à la solution concentrée froide. Après filtration, la solution évaporée fournit de beaux cristaux du sel de baryum de l'acide sulfoné en 3.

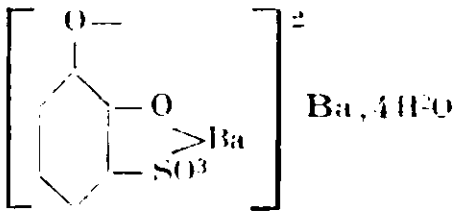
Sel basique. $[C^6H^4O^2SO^3Ba]^2Ba.4H^2O$. Le sel de baryum précédent, dissous dans l'eau chaude, additionné d'un excès d'eau de

(1) H. Cousin, *C. R.*, 1893, t. 117, p. 113.

baryte et chauffé au bain-marie, laisse déposer de petits cristaux incolores, d'un sel basique parfaitement stable à l'air, décomposé lentement par l'eau bouillante à laquelle il cède de la baryte, par hydrolyse. Chauffé à l'étuve vers 200° il perd 14 0/0 d'eau ; calculé pour $4H^2O$: 15.5. Calciné il laisse un résidu de $BaSO^4$, de 74,95 0/0 ; calculé 75,24. Il semble tout d'abord que la formule de constitution la plus simple soit (I) mais si l'on compare l'extrême stabilité de ce sel, qui n'est pas altéré à l'air même à 200°, avec la sensibilité du dérivé barytique de la pyrocatéchine, $C^6H^4O^2Ba$, $3,5H^2O$ qui noircit à l'air en quelques minutes, on est porté à admettre une autre formule. Il est probable que les groupes sulfo- et hydroxyle, en ortho, se salifient avec le même atome de Ba, et la formule II rendrait mieux compte des faits observés.



(I).



(II).

Conclusions.

Nous sommes fondés à mettre en doute l'action catalytique de l'iode dans les sulfonations étudiées par MM. J. N. Ray et M. L. Dey. Leur note, d'ailleurs fort peu détaillée, porte sur 18 composés aromatiques, et les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

Quatre des substances mises en œuvre ne se sont pas sulfonées. Neuf ont fourni les mêmes résultats avec ou sans iode. Trois, qui, sulfonées simplement, donnent un mélange d'isomères *o*- et *p*- auraient, en présence d'iode, fourni le seul isomère para. Deux seulement, l'acide benzoïque et la pyrocatéchine, se seraient sulfonées, en présence d'iode, dans une position différente.

Nous venons de voir que ces deux dernières réactions se passent exactement de même avec ou sans iode ; il reste donc bien peu de chance pour qu'une étude portant sur les trois autres substances citées donne des résultats en faveur d'une action catalysante de l'iode dans les sulfonations.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Bébal, Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 100. — Sur les produits de condensation du β-chloropropionate d'éthyle et de l'α-chloropropionate d'éthyle avec le bromure d'éthylmagnésium et sur quelques composés qui en dérivent; par **MM. Charles MOUREU** et **Gérald BARRETT**.

(10.10.1921).

L'objet initial de nos recherches était l'obtention d'alcools non-saturés, homologues de l'alcool allylique, tel le composé $CH^2=CH-C(OH)<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$. Nous pensions en effet pouvoir atteindre cette substance par soustraction, avec création d'une liaison éthylénique, des éléments de l'acide chlorhydrique à la chlorhydrine $CH^2Cl-CH^2-C(OH)<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$, elle-même pouvant résulter de la réaction du bromure d'éthylmagnésium sur le β-chloropropionate d'éthyle $CH^2Cl-CH^2-CO^2C^2H^5$. Cette dernière opération nous a bien fourni, avec d'ailleurs quelques produits secondaires, la chlorhydrine attendue ; mais en traitant celle-ci par la potasse (en poudre ou alcoolique), nous avons obtenu exclusivement le diéthyl-oxyde de triméthylène $CH^2-CH^2-C<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$ (O), alors que nous espérions pouvoir isoler au moins de petites quantités d'alcool non-saturé. Nos résultats sont ainsi en accord avec ceux de Maire (1), qui avait préparé le chlorhydrine mise en œuvre en condensant l'éthyl-β-chloroéthylcétone $CH^2Cl-CH^2-CO-C^2H^5$ avec le bromure d'éthylmagnésium, et aussi avec ceux de Dalebroux et Wuyts (2), qui avaient opéré sur l'iodhydrine $CH^2I-CH^2-C(OH)<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$.

En rapprochant notre diéthyl-oxyde de triméthylène de son isomère le méthyldiéthyloxyde d'éthylène $CH^3-CH-C<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$ (O) antérieurement préparé par Fourneau et Tiffeneau (3), nous avons été frappés de la quasi-identité des points d'ébullition, et nous nous

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **3**, p. 282.
(2) *Bull. Soc. Chim. belg.*, t. **20**, p. 150.
(3) *C. R.*, t. **145**, p. 737.

sommes demandé si les deux corps ne seraient pas identiques, ce qui, le cas échéant, eût impliqué une transposition moléculaire curieuse lors de la formation de l'un d'eux. Cela nous a conduits à faire, au double point de vue physique et chimique, une étude parallèle des deux oxydes. Nous nous empressons de dire que nos expériences ont établi qu'ils étaient réellement différents. Elles n'en ont pas moins été l'occasion d'une série d'observations utiles (obtention d'une chlorhydrine isomérique de notre chlorhydrine initiale, d'un alcool non-saturé, etc.), que nous résumons dans le présent mémoire.

Chlorhydrine $CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}C(OH)<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$.

I. — Nous avons préparé cette chlorhydrine en condensant le bromure d'éthylmagnésium avec le β-chloropropionate d'éthyle $CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$. Différents auteurs se sont déjà occupés de l'action des dérivés organo-halogéno-magnésiens sur des éthers-sels halogénés. Mentionnons les travaux de Louis Henry (1), Dalebroux et Wuyts (2), Fourneau et Tiffeneau (3), Sommelet et Hamel (4). En dehors du produit normal, la formation de corps accessoires a le plus souvent été signalée; le cas présent, comme on va le voir, en est un exemple de plus.

Notre matière première était l'acroléine. Cet aldéhyde, par chlorhydratation, fournit le polymère $(CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CHO)^n$, et celui-ci, oxydé par l'acide nitrique, donne l'acide $CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, qu'il suffit ensuite d'éthérifier (5). L'éther-sel mis en œuvre (550 gr.) distillait à 52°-55° sous 11 mm.

II. — La réaction du bromure d'éthylmagnésium sur le β-chloropropionate d'éthyle est fort compliquée, et il parait se produire au moins cinq corps. Après de nombreux tâtonnements, voici le mode opératoire qui nous a semblé le meilleur pour préparer notre chlorhydrine :

Une solution de l'éther-sel (1 mol.) dans son volume d'éther anhydre est versée, goutte à goutte, dans la liqueur magnésienne (3 mol.), contenue dans un ballon portant un réfrigérant à reflux,

(1) *C. R.*, t. **142**, p. 129.
(2) *Bull. Soc. chim. belg.*, t. **20**, p. 150.
(3) *C. R.*, t. **145**, p. 437.
(4) *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 545.
(5) Ch. Moureu, M. Murat et L. Tampier, *Ann. chim.* (9), 1921, t. **15**, p. 221-252.

refroidie par un mélange glace-sel (température intérieure : environ 0°) et constamment agitée mécaniquement à l'intérieur. L'attaque est énergique; il ne se produit aucun précipité. A la fin, après quelques heures de contact à la température ordinaire, on verse le tout dans un grand vase entouré d'un mélange réfrigérant, on y ajoute avec précaution et en agitant sans cesse de l'eau glacée, et on dissout le précipité magnésien par l'addition de la quantité théorique d'acide sulfurique dilué et préalablement refroidi. La couche éthérée, colorée en jaune, est décantée, lavée au bicarbonate de soude et à l'eau pure et séchée sur le sulfate de soude anhydre. Après élimination de l'éther, le résidu, d'une teinte brune, est distillé dans le vide.

A partir de 44 gr. d'éther-sel, nous avons séparé les fractions suivantes (sous 12 mm.) : 20 gr. à 70-100°; 8 gr. à 100-138°; 10 gr. à 138-150°; 3 gr. de résidu. La première portion est constituée surtout par la chlorhydrine (rendement : environ 40 0/0). Par un fractionnement soigné, on peut reconnaître, outre la chlorhydrine, au moins quatre autres substances : 1° un corps a odeur très agréable, passant de 50° à 60° sous 12 mm. (5 à 10 0/0); 2° un corps très altérable, distillant vers 100° sous 12 mm., qui au début colore en brun les distillats et disparait par la suite dans les rectifications; 3° un produit passant vers 120° (12 mm.) (5 à 10 0/0); 4° un produit passant au-dessus de 140° sous 12 mm. (30 0/0), dont le principal constituant semble être un corps chloré bouillant à 147° sous 12 mm.

Ces produits secondaires doivent prendre naissance suivant des mécanismes où le chlore entre probablement en jeu. En fait, nous avons trouvé dans les eaux-mères 1/8 environ du chlore de l'éther-sel traité, et, en outre, nous avons observé un dégagement d'acide chlorhydrique pendant la distillation. Laissant de côté les autres fractions, nous avons étudié assez longuement celle qui passe à 147° sous 12 mm., sans toutefois réussir à élucider sa constitution. Elle nous a donné à l'analyse : Cl : 12,03 0/0; C : 59,82 0/0; H : 9,45 0/0 (calculé pour $C^{14}H^{20}O^3Cl$: C 0/0, 59,8; H 0/0, 10,4); et, à la cryoscopie (dans l'acide acétique) : M = 234 (la teneur en chlore donnerait un poids moléculaire de 295). Le produit fournit un abondant dégagement gazeux par le bromure d'éthylmagnésium, ce qui indiquerait la présence d'au moins un oxyhydryle. A toutes fins utiles, nous avons déterminé sa densité : $D_4^{20} = 1,0381$ et son indice $n_D^{15} = 1,4651$.

III. — Nous avons purifié la chlorhydrine (70-100° sous 12 mm.) par une série de rectifications. Le produit finalement obtenu

distillait à 89° sous 14 mm. (Maire a indiqué 90° sous 12 mm.), sous forme d'un liquide limpide, incolore, à odeur de moisi. Avec le temps, il se colore lentement en orange; toutefois, un échantillon que nous estimions très pur s'est maintenu incolore pendant plusieurs semaines dans un tube bien bouché et à l'abri de la lumière.

On a trouvé : $D_4^{16,2} = 1,0164$; $D_4^{21,1} = 1,0108$; $n_D^{21,5} = 1,4579$; RM = 40,62 (Calculé 40,79).

Diéthyloxyde de triméthylène $CH^2\text{-}CH^2\text{-}C<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$ (O).

Maire (1) a déjà obtenu ce composé en traitant la chlorhydrine par une solution aqueuse concentrée de potasse ; il donne le point d'ébullition 126-128°. Dalebroux et Wuyts (2) l'ont préparé en attaquant l'iodhydrine correspondante par la potasse en poudre; le point d'ébullition qu'ils indiquent est 128-130°.

C'est ce dernier procédé, en l'appliquant à la chlorhydrine, que nous avons suivi. On introduit les deux substances dans un petit ballon surmonté d'une petite colonne; la réaction commence spontanément à froid; l'on distille aussitôt. Le distillat, séparé par décantation d'une légère couche d'eau, est séché sur le carbonate de potasse fondu et redistillé. L'opération n'engendre pas de produits accessoires, et nous avons toujours récolté l'oxyde avec des rendements d'au moins 90 0/0. Ajoutons que nous avons obtenu un résultat tout semblable dans un traitement à la potasse alcoolique.

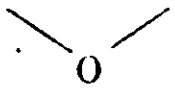
Pour un produit très pur, rectifié quatre fois à la colonne, nous avons observé le point d'ébullition 129° ($\pm 0°,3$) sous la pression normale. Le corps présente une forte odeur camphrée. On a trouvé : $D_4^0 = 0,8691$; $D_4^{18,2} = 0.8525$; $n_D^{22} = 1,4200$; d'où RM = 33,90 (Calculé 34,01, en prenant pour l'oxygène l'incrément de celui des éthers-oxydes; le calcul, pour un alcool non-saturé, donnerait 35,45; pour une cétone, il serait de même nettement supérieur au chiffre expérimental).

La substance ne produit aucun dégagement gazeux avec la liqueur de bromure d'éthylmagnésium (absence d'oxyhydryle). Le brome réagit, mais très lentement; en revanche, il y a attaque par le permanganate en solution acide. Cette dernière réaction n'est

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*

plus étrange si l'on considère que l'acide attaque l'oxyde. En le traitant par de l'eau légèrement acidulée, selon le procédé de Henry (1) pour le passage des oxydes d'éthylène aux glycols, on observe un échauffement spontané et la disparition de l'odeur camphrée. Dans un petit essai sommaire, nous avons séparé un produit passant à 50-130° sous 19 mm., qui absorbait le brome et était attaqué par le permanganate acide ; il y avait un important résidu (huile et solide blanc).

En dehors du diéthyloxyde de triméthylène, nous n'avons trouvé, dans nos recherches bibliographiques, que le terme le plus simple CH^2-CH^2-CH^2, découvert par Reboul (2), et dont l'étude



a été reprise ultérieurement par A. Ipatiew (3) et par Derick et Bissell (4).

Action du gaz chlorhydrique sur le diéthyloxyde de triméthylène. Chlorhydrine CH^2OH-CH^2-$C(Cl)<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$. — Des recherches semblables ont déjà été exécutées dans la série des oxydes d'éthylène, principalement pour le composé CH^2-$C<^{CH^3}_{CH^3}$ (5), en vue de connaître le mode de fixation de l'halogène (CH^2Cl-$C(OH)<^{CH^3}_{CH^3}$ ou CH^2OH-$C(Cl)<^{CH^2}_{CH^3}$).

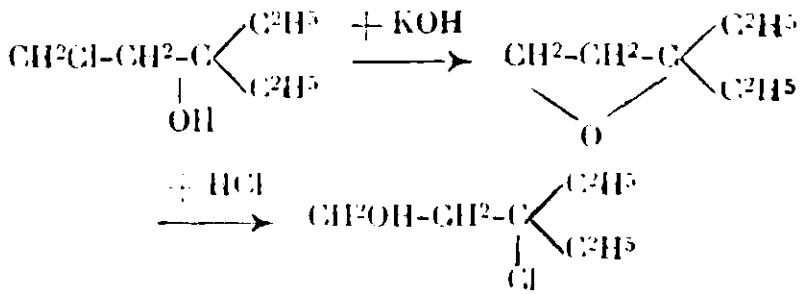
Si l'on dirige un courant lent de gaz chlorhydrique sec dans notre oxyde bien refroidi (glace-sel), il est absorbé énergiquement avec un fort dégagement de chaleur. On fixe ainsi aisément la

(1) *C. R.*, t. **144**, p. 1404.
(2) *Ann. chim. phys.* (5), t. **14**, p. 495.
(3) *Journ. Soc. phys. chim. russ.*, t. **46**, p. 62-70.
(4) *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. **38**, p. 2478-2486.
(5) MICHAELIS, *J. f. pr. Chem.* (2), t. **64**, p. 105 ; MICHAEL et LEIGTON, *Ber. d. Chem. G.*, t. **39**, p. 2789 ; KRASSOWSKY, *J. f. pr. Chem.* (2), t. **64**, p. 387, et (2), t. **75**, p. 238. Pour CH^2-CH-CH^3 (O), voir MICHAEL, *J. f. pr. Chem.* (2), t. **60**, p. 423. Pour CH^2-CH-CH^2OH (O), voir LENNART-SMITH, *Zeit. Phys. Chem.*, t. **94**, p. 726.

quantité théorique de gaz (il s'en fixe généralement un peu plus, très probablement par dissolution). Le produit qui se forme est un liquide très visqueux à la température où il a pris naissance. En le distillant de suite sous basse pression, on obtient, passant à 70-87° sous 5-6 mm., un liquide incolore dont les différentes fractions possèdent des teneurs en chlore (dosé par l'action de la potasse alcoolique, suivie d'un titrage au nitrate d'argent) qui vont en croissant de 18,8 0/0 à 22,2 0/0, le calcul pour la chlorhydrine donnant le chiffre 23,5 0/0. Des distillations répétées fournissent des produits de moins en moins chlorés. De même, la perte de chlore est grandement favorisée quand on distille sous des pressions de plus en plus élevées.

Cette décomposition avec perte d'acide chlorhydrique donne ainsi naissance à un nouveau composé. Celui-ci (voir plus loin) est un alcool non-saturé, isomérique avec le diéthyl-oxyde de triméthylène. Nous avons observé que la simple distillation, très lente, du produit chloré, sous 22 mm., était suffisante pour produire l'élimination de la presque totalité du chlore, et qu'une faible proportion seulement du corps chloré, retrouvée dans les queues de distillation, échappait à la décomposition. Comme ces queues, de même que le produit brut de la fixation du gaz chlorhydrique sur l'oxyde avant toute distillation, ne donnent, sous l'action de la potasse, que des traces de matière possédant l'odeur camphrée caractéristique de l'oxyde, nous sommes conduits à admettre que l'addition de gaz chlorhydrique s'effectue de manière à engendrer surtout la chlorhydrine $CH^2OH\text{-}CH^2\text{-}C(Cl)<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$ avec fort peu de l'isomère $CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}C(OH)<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$ (lequel, comme on sait, donne exclusivement l'oxyde par la potasse).

On voit ainsi que notre chlorhydrine initiale (chlorure primaire et alcool tertiaire) nous a conduits à une chlorhydrine isomérique (chlorure tertiaire et alcool primaire), par un mécanisme simple, dont voici le schéma :



II. — Pour préparer l'alcool non-saturé bien exempt de chlorhydrine, nous soustrayons d'abord la presque totalité de l'acide chlorhydrique par distillation, et nous traitons ensuite le produit par la potasse alcoolique, qui en élimine les dernières traces; après addition d'eau, extraction à l'éther, dessiccation sur le carbonate de potasse fondu et distillation de l'éther, on obtient l'alcool non-saturé, qui passe à 79-80° sous 20 mm. (une portion de tête, en très faible proportion, a d'abord distillé, qui présente l'odeur du diéthyloxyde de triméthylène).

L'alcool réagit instantanément sur le permanganate, fixe énergiquement le brome (Br^2 et un quart en plus) et produit un vif dégagement gazeux avec la liqueur de bromure d'éthylmagnésium. $D_4^0 = 0,8822$; $D_4^{23,4} = 0,8658$; $n_D^{22} = 1.4531$; R.M. = 35,56 (calculé : 35,45).

Analyse. — I. Subst. 0gr,3585; CO^2, 0gr,9682; H^2O, 0gr,3971; C 0/0, 73,65; H 0/0, 12.39. — Calculé pour $C^7H^{14}O$: C 0/0, 73.62 ; H 0/0, 12.37. — II. Subst., 0gr,3080 ; CO^2, 0gr,8278; H 0/0, 0gr,3413; C 0/0, 73.30 ; H 0/0, 12.39.

Quelle est la constitution de cet alcool ? D'après ce qui précède, la chlorhydrine d'où il dérive par perte d'acide chlorhydrique répond à la formule $CH^2OH\text{-}CH^2\text{-}C\underset{Cl}{}<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$. C'est sans doute, observons-le, parce que celle-ci est un chlorure tertiaire qu'elle perd si facilement HCl à la distillation.

L'élimination peut se faire de manière à donner naissance soit à l'alcool $CH^2OH\text{-}CH^2\text{-}C<^{CH\text{-}CH^3}_{C^2H^5}$, soit à son isomère $CH^2OH\text{-}CH=C<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$, qui serait un homologue véritable de l'alcool allylique $CH^2OH\text{-}CH=CH^2$.

Nous avons effectué quelques essais en vue de pouvoir faire un choix entre les deux formules. En oxydant avec précaution 1 gr. de produit par le bichromate et l'acide sulfurique étendu et distillant à la vapeur, on a obtenu de petites quantités d'une huile légère qui recolorait la fuchsine bisulfitée et réduisait le nitrate d'argent ammoniacal additionné d'alcali caustique (réactions des aldéhydes).

Le réactif le plus sûr, pour la fixation de la position des liaisons éthyléniques, paraissant être l'ozone (Harries), nous avons soumis notre alcool à l'action de ce gaz (oxygène ozonisé à 5 0/0). Un ozonide a ainsi pris naissance ; il se présente sous forme d'une huile dense très visqueuse, décomposable, avec dégagement

gazeux, par la chaleur (vive effervescence vers 100°), par l'acide sulfurique concentré; il se décompose également par la distillation à 50-80° sous 6 mm., par l'action de l'eau (très lentement, même à 50-60°). Aucun des produits obtenus dans ces divers traitements ne nous a donné une réaction nette avec l'acétate de phénylhydrazine, qui aurait dû fournir la glyoxalosazone avec l'alcool diéthylallylique $CH^2OH\text{-}CH = C<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$, comme elle nous en a donné, dans un essai préliminaire, avec l'alcool allylique $CH^2OH\text{-}CH = CH^2$. Nous nous garderons bien de conclure d'après cette simple expérience. D'autres essais, que les circonstances ne nous ont pas permis d'exécuter, seraient nécessaires pour fixer la constitution du nouvel alcool. Il est d'ailleurs possible que notre produit soit un mélange des deux alcools isomériques.

Thermochimie du diéthyloxyde de triméthylène. — Nous avons fait cette étude en vue d'en comparer les résultats avec ceux de l'étude similaire de l'isomère, le méthyldiéthyloxyde d'éthylène (voir plus loin).

La combustion a été effectuée dans la bombe Berthelot. Le liquide était contenu dans une ampoule d'environ un demi centimètre cube de capacité, à bouchon de verre rodé. Une petite pastille de naphtalène, enflammée par une mèche de coton-poudre s'appuyant sur un fil de platine rougi par un courant électrique, provoquait l'éclatement de l'ampoule et la combustion de la substance. On avait déterminé au préalable, avec la même bombe, la chaleur de combustion du naphtalène (9640 cal. par gramme) sur l'échantillon même qui a servi pour la combustion de notre oxyde. Voici les chiffres de nos déterminations :

Oxyde.	Naphtalène.	Élévation de température corrigée.	Nombre de calories dégagées par la combustion de 1 gr. d'oxyde.
gr 0,4574	gr 0,2335	2°740	9313
0,4590	0,2460	2,791	9284
0,4587	0,2448	2,802	9258

Chaleur de combustion moyenne par gramme : 9285 cal.

D'où l'on tire :

Chaleur de combustion par molécule-gramme ($C^7H^{14}O$ = 114,1) :

1° A volume constant..... 1059,4 Cal.

2° A pression constante..... 1061,1 Cal.

Chaleur de formation moléculaire..... 85,5 Cal.

Chlorhydrine $CH^3\text{-}CHCl\text{-}C(OH)<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$ *et méthyldiéthyl-oxyde d'éthylène* $CH^3\text{-}CH\text{-}C<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$ (O).

Ainsi que nous l'avons rappelé plus haut, ces deux composés ont déjà été préparés par Fourneau et Tiffeneau (1). Notre objectif étant de comparer le second, qui dérive du premier, avec l'oxyde provenant de la chlorhydrine isomérique $CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}C(OH)<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$, il était nécessaire de l'obtenir aussi pur que possible, et nous avons, à cet effet, effectué toutes nos opérations avec un très grand soin, et en mettant en œuvre des quantités relativement grandes de produits.

Chlorhydrine. — Nous la préparons par l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'α-chloropropionate d'éthyle $CH^3\text{-}CHCl\text{-}CO^2C^2H^5$, que nous obtenons lui-même en traitant le lactate d'éthyle $CH^3\text{-}CHOH\text{-}CO^2C^2H^5$, suivant l'élégante et excellente méthode de Darzens (2), par le chlorure de thionyle et une base tertiaire (diméthylaniline).

I. — Le lactate d'éthyle employé distillait à 61,5-63° sous 23 mm.; le chlorure de thionyle, après une rectification soignée pour éliminer l'oxychlorure de phosphore qui l'accompagnait, bouillait à 78-82° sous la pression normale (il retenait encore des traces d'oxychlorure); la diméthylaniline passait à 87-88° sous 22 mm. (nous nous sommes assurés, par un essai au bromure d'éthylmagnésium, qu'elle était totalement exempte de base secondaire).

La transformation du lactate d'éthyle en α-chloropropionate d'éthyle a été réalisée avec de très bons rendements : 90 0/0 en produit brut et 85 0/0 en produit pur. Nous en avons préparé 560 gr. distillant à 50-51° sous 22 mm. Dans une rectification à la pression ordinaire, le cœur passait à 142-143° sous 763 mm., les têtes à 141,5-142°, les queues à 143-143°,5.

II. — Pour préparer la chlorhydrine, nous opérons comme il suit :

Dans un ballon de 1 litre, qui porte un bouchon à quatre trous

(1) *Loc. cit.*
(2) *C. R.*, t. 152, p. 1601.

livrant passage à un réfrigérant à reflux, un thermomètre, une ampoule à brome et un agitateur mécanique, on produit le bromure d'éthylmagnésium, à la façon habituelle, avec 14 gr. de magnésium, 68 gr. de bromure d'éthyle et 140 cc. d'éther anhydre. On refroidit à — 10° par le mélange glace-sel, et on ajoute goutte à goutte par l'ampoule à brome, en agitant sans cesse, 40 gr. d'α-chloropropionate d'éthyle étendu de 280 cc. d'éther anhydre. La réaction est vive, surtout au début, l'addition dure environ 2 heures. A la fin, l'agitateur ayant été arrêté, le liquide se sépare en deux couches peu colorées : une huile lourde et une couche supérieure éthérée. L'huile peut cristalliser dans le mélange réfrigérant si l'addition du chloropropionate d'éthyle a été suffisamment lente et l'agitation énergique. Nous n'avons d'ailleurs pas trouvé d'avantage à traiter séparément les deux couches.

Le tout est versé sur un mélange de glace et d'acide sulfurique (en quantité théorique), on sépare par décantation la liqueur éthérée de la couche aqueuse, on épuise celle-ci à l'éther, on joint la nouvelle liqueur éthérée à la première, on lave l'ensemble à l'eau bicarbonatée et à l'eau pure, on dessèche sur le sulfate de soude anhydre, et, après avoir chassé l'éther, on distille le résidu dans le vide.

Pour 40 gr. d'α-chloropropionate d'éthyle on obtient environ 25 gr. de produit passant à 70-78° sous 22 mm.

L'ensemble des produits provenant de 180 gr. de chloropropionate d'éthyle a été soumis à une rectification très soignée. Elle a fourni, après trois tours, 72 gr. de chlorhydrine pure, bouillant à 76-76°,5 sous 21 mm., avec 22 gr. de produit passant à 70-76° sous 21 mm. Cela correspond à un rendement de 37 0/0 en corps pur et de 48 0/0 en produit à peu près pur.

La chlorhydrine est un liquide incolore, à odeur camphrée, mais se colorant à l'air et à la lumière, assez visqueux.

Dosage du chlore (par la potasse alcoolique). — I. Cl 0/0, 23,45 ; calculé : Cl 0/0, 23,55. — II. Cl 0/0, 23,66.

Nous avons trouvé : $D_4^{21} = 1,0124$; $D_4^{25,5} = 1,0073$; $n_D^{25} = 1,4522$. D'où R.M. = 40,28 (calculé : 40,79).

Le point d'ébullition sous la pression ordinaire n'a pu être déterminé avec exactitude, parce que le produit se décompose partiellement avec perte de gaz chlorhydrique.

On n'a pas étudié les produits de tête de la rectification (dans le vide), qui passent de 40 à 60° sous 21 mm. Leur odeur est net-

tement différente de celle de la chlorhydrine ; elle rappelle celle de l'acétone et non celle du camphre.

Méthyldiéthyl-oxyde d'éthylène. — I. On l'obtient très aisément par l'action de la potasse caustique (en poudre) sur la chlorhydrine. Les deux substances sont mélangées à poids égaux. La masse s'échauffe ; on distille. Un liquide passe avec un peu d'eau. On décante, on sèche sur la potasse caustique et on distille de nouveau. Les rendements sont quantitatifs.

Le corps possède une forte odeur camphrée. Il bout à 125°,4-125°,8 sous 760^{mm},4. On a trouvé : $D_4^0 = 0,8496$; $D_4^{24,3} = 0,8275$; $D_4^{27,2} = 0,8245$; $D_4^{27,6} = 0,8241$; $n_D^{27,6} = 1,4063$; d'où R.M. = 34. (calculé 33,90, en prenant par l'oxygène l'incrément de celui des éthers-oxydes).

Analyse. — I. Subst., 0^{gr},2554 ; CO^2, 0^{gr},6901 ; H^2O, 0^{gr},2834 ; C 0/0, 73,69 ; H 0/0, 12,37. — Calculé pour $C^7H^{15}O$: C 0/0, 73,62 ; H 0/0, 12,37.

II. — Subst., 0^{gr},2805 ; CO^2, 0^{gr},7543 ; H^2O, 0^{gr},3109 ; C 0/0, 73,35 ; H 0/0, 12,40.

II. — Le méthyldiéthyloxyde d'éthylène fixe le gaz chlorhydrique dans les mêmes conditions et aussi nettement que le fait son isomère le diéthyloxyde de triméthylène (voir plus haut). Le produit qui prend ainsi naissance distille entièrement sans décomposition à 44-45° sous 4 mm. et à 80-81° sous 24 mm.

Dosage du chlore : 23,44 et 23,28 0/0, la théorie pour $C^7H^{15}OCl$ étant 23,54.

On a trouvé : $D_4^0 = 1,0312$; $D_4^{24,5} = 1,0082$; $n_D^{25,6} = 1,4536$; d'où R. M. = 40,46 ; calculé 40,79.

Ce corps présente une odeur camphrée moins forte que celle de l'oxyde. Il donne un abondant dégagement gazeux avec le bromure d'éthylmagnésium, comme le veut l'existence d'un oxyhydryle dans sa molécule ; c'est une chlorhydrine. Il se décompose partiellement par distillation (de 140 à 172°) sous la pression atmosphérique en perdant de l'acide chlorhydrique ; le liquide distillé absorbe vivement le brome, ce qui indiquerait qu'il s'est formé un alcool non saturé (nous n'avons pas fixé ce point).

Traité par la potasse (en poudre, dans les conditions habituelles, voir plus haut), on obtient avec des rendements de 90 0/0 (au moins), un liquide à odeur camphrée qui passe, à la première distillation, à 124-128°, et qui a pour indice de réfraction $n_D^{24,2} = 1,4088$, ou $n_D^{27,6} = 1,4075$, caractères qui l'identifient avec le méthyldiéthyloxyde d'éthylène.

Ce retour à l'oxyde est une confirmation que le produit résultant

de la fixation du gaz chlorhydrique sur le même oxyde est bien une chlorhydrine. Ses constantes sont d'ailleurs pratiquement les mêmes que celles de la chlorhydrine initiale (préparée à partir de l'α-chloropropionate d'éthyle), et il est vraisemblable qu'il est constitué, en grande partie, sinon en totalité, par la dite chlorhydrine $CH^3\text{-}CHCl\text{-}C\underset{OH}{}<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$, celle-ci étant peut-être accompagnée d'une certaine proportion de l'isomère $CH^3\text{-}CHOH\text{-}C\underset{Cl}{}<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$.

III. *Thermochimie du méthyldiéthyloxyde d'éthylène.* — Cette étude a été faite parallèlement à celle de l'isomère, le diéthyloxyde de triméthylène, et suivant la même technique (voir plus haut). Voici les chiffres :

Oxyde.	Naphtaléne.	Élévation de température corrigée.	Nombre de calories dégagées par la combustion de 1 gr. d'oxyde.
gr 0,1332	gr 0,1958	2°447	9342
0,3855	0,2226	2,404	9323
0,4641	0,2315	2,761	9301
0,4054	0,2215	2,501	9370

Chaleur de combustion moyenne par gramme : 9334 cal. D'où l'on tire :

Chaleur de combustion par molécule-gramme ($C^7H^{14}O$ = 114,1) :

1° A volume constant..... 1065,0 Cal.

2° A pression constante..... 1066,7 Cal.

Chaleur de formation moléculaire..... 79,9 Cal.

I. — En terminant, nous présenterons, sous forme de tableaux comparatifs, les propriétés du diéthyloxyde de triméthylène et du méthyldiéthyloxyde d'éthylène (voir tableau ci-dessous).

De cette comparaison il résulte bien que les deux oxydes sont réellement différents, contrairement à ce que des indications préalables avaient pu nous permettre de supposer d'abord. La volatilité est nettement plus grande et la densité plus faible pour le méthyldiéthyloxyde d'éthylène. On n'en remarque pas moins une grande analogie dans l'allure générale (odeur, fixation du gaz chlorhydrique), sans parler du mode de formation semblable à partir des chlorhydrines.

	Diéthyloxyde de triméthylène $CH^2-CH^2-C(C^2H^5)(C^2H^5)$ O	Méthyldiéthyl-oxyde d'éthylène $CH^3-CH-C(C^2H^5)(C^2H^5)$ O
Point d'ébullition.....	129° (± 0°3) sous 760mm	125°4-125°8 sous 760mm
Densité.....	$D^0_4 = 0,8691$	$D^0_4 = 0,8496$
Indice de réfraction...	$N^{22}_D = 1,4200$	$N^{27,6}_D = 1,4063$
Odeur.....	Camphrée	Camphrée
Chaleur de combustion à pression constante.	1.061,1 cal.	1066,7 cal.
Action du gaz chlorhydrique.....	Formation de la chlorhydrine $CH^2OH-CH^2-C(C^2H^5)(C^2H^5)$ Cl	Formation (surtout) de la chlorhydrine $CH^3-CHCl-C(C^2H^5)(C^2H^5)$ OH

Les données thermochimiques rapprochent également les deux isomères. Bien que les légères différences observées dans les chaleurs de combustion soient voisines des erreurs expérimentales, elles sembleraient indiquer que le méthyldiéthyloxyde d'éthylène, où la chaîne fermée est triangulaire, renferme plus d'énergie que le diéthyloxyde de triméthylène, où la chaîne fermée est quadrangulaire. Des mesures de haute précision seraient nécessaires pour trancher la question.

	Chlorhydrine $CH^2Cl-CH^2-C(C^2H^5)(C^2H^5)$ OH	Chlorhydrine $CH^3-CHCl-C(C^2H^5)(C^2H^5)$ OH
Ébullition.....	89° sous 14mm	76°-76°5 sous 21mm
Densité.....	$D^{21,1}_4 = 1,0108$	$D^{21}_4 = 1,0121$
Indice de réfraction...	$N^{20,5}_D = 1,4579$	$N^{25}_D = 1,4521$
Odeur.....	Moisi	Camphrée
Traitement par la potasse.....	Formation de diéthyloxyde de triméthylène	Formation de méthyldiéthyl-oxyde d'éthylène

II. — Nous jugeons intéressant de présenter aussi le même parallèle entre les deux chlorhydrines génératrices de nos deux oxydes isomériques (voir tableau ci-dessus).

On voit que les constantes sont très analogues. Une différence marquée s'observe toutefois dans les points d'ébullition : la chlorhydrine secondaire $CH^3\text{-}CHCl\text{-}C\underset{OH}{|}<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$, comme il était à prévoir, est nettement plus volatile que la chlorhydrine primaire $CH^2\text{-}Cl\text{-}CH^2\text{-}C\underset{OH}{|}<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$.

(Collège de France, Laboratoire de Chimie organique) (1).

N° 101. — Sur les dérivés nitrés ortho et para du bromure de benzyle ; par MM. Charles MOUREU et Ralph L. BROWN.

(5.10.1921).

Nous avons été conduits, au cours de recherches spéciales, à préparer ces deux composés à l'état très pur. Il nous a semblé que la connaissance de nos essais et de nos résultats pourraient être utiles à d'autres expérimentateurs.

Orthonitrobromure de benzyle $C^6H^4<^{CH^2Br\ (1)}_{NO^2\ (2)}$.

I. — Nous l'avons d'abord préparé en éthériflant l'alcool orthonitrobenzylique $C^6H^4<^{CH^2OH\ (1)}_{NO^2\ (2)}$; celui-ci résultait de la saponification de l'orthonitrochlorure de benzyle $C^6H^4<^{CH^2Cl\ (1)}_{NO^2\ (2)}$, qui était lui-même obtenu par nitration du chlorure de benzyle (on séparait par cristallisation les deux dérivés nitrés ortho et para ainsi formés).

L'orthonitrochlorure de benzyle d'où nous sommes partis fondait à 48°-49°. La saponification a été effectuée au moyen d'une solution aqueuse bouillante de carbonate de potasse, suivant les indications de Söderbaum et Widman (2). Après cristallisation dans l'eau, l'alcool orthonitrobenzylique obtenu fondait à 72°-73°. Rendement : environ 60 0/0.

(1) Je tiens à remercier M. Charles Dufraisse, sous-directeur du Laboratoire, qui a constamment suivi de près ce travail. Ch. M

(2) *D. ch. G.*, 1892, t. 25, p. 3291.

II. — Nous avons aussi, mettant en œuvre une méthode toute différente, éthérifié l'alcool orthonitrobenzylique par le gaz bromhydrique et par le pentabromure de phosphore.

a) On sature de gaz bromhydrique sec une solution d'alcool orthonitrobenzylique (13gr,50) dans le chloroforme (100 cc.), en présence de sulfate de soude desséché (employé en excès), qui absorbera l'eau résultant de l'éthérification, et on laisse le tout au repos pendant deux jours; on répète le même traitement une deuxième et une troisième fois (saturation par le gaz bromhydrique, deux jours de repos). Finalement on filtre, on chasse le chloroforme au bain-marie, et on épuise le résidu par l'éther le pétrole à l'ébullition. La liqueur donne, par refroidissement : 1° environ 1 gr. d'alcool orthonitrobenzylique, sous la forme d'aiguilles fusibles à 71-72°; 2° 14gr,1 d'orthonitrobromure de benzyle, se présentant en longs cristaux massifs, légèrement jaunâtres, qui fondent à 46° après recristallisation dans l'éther de pétrole (Br 0/0 : 36,88; calc. 37,01); 3° une faible quantité d'un produit goudronneux. Rendement : 74 0/0.

b) L'alcool orthonitrobenzylique (10 gr.), en solution dans le chloroforme (100 cc.), est traité par le pentabromure de phosphore (la quantité théorique + un excès de 7 0/0), dans un vase refroidi par un courant d'eau. On lave la liqueur à l'eau, qui décompose le pentabromure qui n'a pas réagi et l'oxybromure formé et élimine les acides formés, on la dessèche sur le sulfate de soude, on filtre et on chasse le solvant par distillation. Le résidu, après deux cristallisations dans l'alcool, a fourni 10gr,4 d'orthonitrobromure fondant à 46°. Rendement : 72 0/0. Le résultat a été analogue dans une opération sur 20 gr. où l'on a mis en œuvre la quantité théorique de pentabromure de phosphore, et aussi dans une autre opération où l'on a employé un excès de ce réactif et où la purification finale était effectuée par cristallisation dans l'éther de pétrole.

III. — Nous avons toujours obtenu le corps faiblement coloré en jaune. Il cristallise dans l'éther de pétrole en longs et gros cristaux plats et minces. Il fond à 46°. Norris, Watt et Thomas (1), dans un travail dont nous n'eûmes connaissance qu'après nos expériences (ces auteurs éthérifiaient l'alcool orthonitrobenzylique par une solution aqueuse concentrée d'acide bromhydrique, avec un rendement de 85 0/0), donnent le point 46°-47°, tandis que Opolski, Kowalski et Pilewski (2), dans un mémoire qui ne nous

(1) *Journ. Am. chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 1071-1079.
(2) *D. ch. G.*, 1916, t. **49**, p. 2276-83.

est de même parvenu qu'ultérieurement (ces auteurs traitaient l'orthonitrochlorure de benzyle par le bromure de potassium en présence d'alcool), ont indiqué que le composé noircissait à la lumière et fondait à 42°. Nos observations, comme on le voit, ne concordent pas avec celles de ces derniers auteurs, et elles confirment, par contre, celles de Norris, Watt et Thomas.

Paranitrobromure de benzyle $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2Br\ (1) \\ NO^2\ (4) \end{matrix}$.

Ce composé a déjà été obtenu par Wachendorff en bromant le paranitrotoluène à chaud (1). Nous avons pu le préparer, non sans une série de tâtonnements, en nitrant le bromure de benzyle.

Nous faisons tomber goutte à goutte, dans le bromure de benzyle (82 gr.) agité énergiquement et maintenu entre 0° et + 5°, un mélange sulfonitrique (63gr,5 d'acide nitrique à 40° B et 238 gr. d'acide sulfurique à 66° B). Les cristaux de paranitrobromure de benzyle apparaissent dès le début de l'introduction du mélange sulfonitrique; la masse se colore ensuite de plus en plus, jusqu'à ce qu'elle soit devenue rouge foncé. Finalement, on jette le tout, par petites portions, sur de la glace pilée. Il se précipite un produit huileux; on le met en solution dans l'éther, on lave à l'eau et dessèche la liqueur, on chasse l'éther, et on chauffe longtemps le résidu au bain-marie dans un courant de gaz carbonique sec sous pression réduite (25 mm.). La masse résiduelle, refroidie à — 16° et essorée, fournit 31 gr. d'aiguilles blanches, constituées par le paranitrobromure pratiquement pur (rendement 30 0/0), fournissant par oxydation un corps qui a été identifié par son point de fusion 234° avec l'acide paranitrobenzoïque. On obtient le corps dans un parfait état de pureté, fusible à 99°, par une simple cristallisation dans l'alcool (Br 0/0 : 36,92; calc. 37,01).

Ces expériences étaient complètement terminées lorsque nous eûmes connaissance d'un travail sur le même sujet de E. Lyons et Reid (2). Ces auteurs, en nitrant le bromure de benzyle, avaient obtenu le paranitrobromure de benzyle avec un très faible rendement (1-2 0/0). Le procédé décrit ci-dessus, d'ailleurs susceptible d'amélioration, réalise une préparation relativement aisée du produit.

(Collège de France, Laboratoire de Chimie organique).

(1) *Lieb. Ann.*, t. 185, p. 266. L'auteur put obtenir par la même méthode le métanitrobromure de benzyle, mais non le dérivé ortho.

(2) *Journ. Am. chem. Soc.*, 1917, t. 39, p. 1720-1730.

N° 102. — Dérivés de l'alcool cinnamique et de l'alcool phénylallylique. α-Phénylglycérine; par MM. Charles MOUREU et Patrick GALLAGHER.

(27.9.1921).

L'objet principal de ce travail était l'obtention de l'α-phénylglycérine C^6H^5-CHOH-CHOH-CH^2OH à partir de l'alcool α-phénylallylique C^6H^5-CHOH-CH=CH^2, facile à préparer par condensation de l'acroléine avec le bromure de phénylmagnésium. Le bibromure de ce composé, traité par l'acétate d'argent, devait donner un éther diacétique, lequel, saponifié, fournirait la phénylglycérine.

L'étude bibliographique du sujet nous a appris que l'action du brome sur l'alcool α-phénylallylique donnait non pas le bibromure attendu, mais le dérivé tribromé C^6H^5-CHBr-CHBr-CH^2Br (1), résultant de la substitution de Br à OH dans le bibromure initialement formé, fait bizarre dont nous avons d'ailleurs reconnu expérimentalement l'exactitude. Ceci nous a naturellement incités à préparer le dérivé tribromé, ne fût-ce qu'en vue de sa parfaite identification, par bromuration de l'éther bromhydrique de l'alcool phénylallylique. Or, ayant éthérifié le dit alcool par le bromure de phosphore, nous avons été frappés de sa ressemblance avec l'éther bromhydrique de l'alcool cinnamique tel qu'il avait été déjà décrit (2), et nous avons été ainsi amenés à reprendre l'éthérification bromhydrique des deux alcools. Elle nous a conduits à constater que le produit obtenu était, du moins pour sa presque totalité, le même dans les deux cas, ce qui implique une transposition moléculaire dans l'un d'eux. Quant au dérivé tribromé, nous avons toujours obtenu le même composé, que ce fût en partant de l'alcool cinnamique ou de l'alcool phénylallylique; et il nous a été facile de le transformer en éther triacétique, lequel a donné ensuite la phénylglycérine par saponification.

Alcool α-phénylallylique C^6H^5-CHOH-CH=CH^2.

Ce corps a déjà été obtenu par Klages et Klenk (3) et par Kohler (4) en condensant l'acroléine avec le bromure de phényl-

(1) August Klages et Karl Klenk, *D. ch. G.*, t. **39**, p. 2552.

(2) August Klages et Karl Klenk, *loc. cit.*; H. Rupe et J. Burgin, *D. ch. G.*, t. **43**, p. 172.

(3) *D. ch. C.*, 1906, t. **39**, p. 2554.

(4) *Ann. chem. Journ.*, 1907, t. **37**, p. 525.

magnésium. Nous avons soigneusement étudié cette préparation, et voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés.

Dans une solution de bromure de phénylmagnésium, préparée avec 24 gr. (1 at.) de métal, 185 gr. (1,2 mol.) de benzène monobromé et 400 cc. d'éther anhydre, constamment agitée et fortement refroidie (glace-sel), on introduit goutte à goutte 56 gr. (1 mol.) d'acroléine étendue de 250 cc. du même solvant. Une épaisse bouillie blanche se sépare aussitôt. Au bout de quelques heures on traite le tout par de l'acide sulfurique dilué et glacé, employé en léger excès, qu'on ajoute peu à peu. La couche éthérée, lavée à l'eau, est traitée par une solution de bicarbonate de soude et séchée sur le sulfate de soude anhydre. Après élimination de l'éther, on distille le résidu sous pression réduite. Nous avons isolé ainsi 82 gr. de produit bouillant à 106°-107° sous 15 mm. (rendement 61 0/0). Klages et Klenk indiquent que le corps bout à 106° sous 18 mm., à 114° sous 25 mm., à 214° sous 746 mm.

Éthérification bromhydrique de l'alcool α-phénylallylique et de l'alcool cinnamique.

Dérivé monobromé $C^6H^5-C^3H^4Br$.

Éthérification par le tribromure de phosphore. — 1) Une solution refroidie de 13gr,5 d'alcool phénylallylique dans 50 cc. de benzène anhydre est additionnée peu à peu de 18 gr. de tribromure de phosphore et chauffée ensuite une demi-heure à reflux au bain-marie. On sépare par décantation la liqueur claire de la couche phosphoreuse et on la distille dans le vide. On recueille 11 gr. de produit passant à 132° sous 17 mm. Il se prend spontanément, à la température ordinaire, en une masse cristalline blanche, imprégnée d'une huile qui se solidifie elle-même par refroidissement au moyen d'eau glacée. Après cristallisation dans l'alcool, il se présente en plaques nacrées fondant au voisinage de 29°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2468; AgBr, 0gr,2356; Br 0/0, 40.71. — Calculé : 40.61. — II. Subst., 0gr,2025; AgBr, 0gr,1930; Br 0/0, 40.55.

De nouvelles cristallisations, effectuées tant dans l'alcool que dans l'éther, le mélange alcool-éther, le benzène ou l'éther de pétrole, donnent un produit semblable, parfois même fondant plus bas (jusque vers 26°), ce qui indique une altération au cours des manipulations. Si l'on chassait le solvant des liqueurs mères de cristallisation, on obtenait des résidus qui distillaient au même

point que le produit initial, en donnant une huile qui se prenait pareillement en une masse cristalline huileuse dès la température ordinaire.

Le produit est très altérable : peu à peu il jaunit en devenant plus ou moins huileux, même quand on le conserve dans une cloche à vide sur l'acide sulfurique ou sur le chlorure ou le bromure de calcium; en même temps, il prend un pouvoir lacrymogène très marqué, que ne possède peut-être pas la substance à l'état bien pur. Nous avons remarqué, en outre, que le produit attaquait rapidement le papier (perte de gaz bromhydrique?).

II) En traitant 13gr,5 d'alcool cinnamique suivant le mode opératoire ci-dessus décrit, nous avons obtenu, passant à 130° sous 16 mm., 13gr,5 d'une huile spontanément solidifiable, qui donnait, par cristallisation dans l'alcool, un produit tout à fait semblable a celui qui provenait de l'alcool phénylallylique.

La même préparation a été déjà effectuée par H. Rupe et J. Bürgin (1), qui ont obtenu un produit distillant à 130° sous 10 mm. et donnant, par cristallisation dans l'alcool, une substance qui fondait à 30° et piquait fortement les yeux.

Ethérification par l'action directe de l'acide bromhydrique. — I) L'éthérification de l'alcool cinnamique par l'action directe de l'acide bromhydrique s'effectue très aisément. Si l'on traite à froid 13gr,5 d'alcool par 100 gr. d'une solution à 30 0/0 de gaz bromhydrique dans l'acide acétique cristallisable, une huile lourde se sépare presque aussitôt; le tout est agité fréquemment pendant plusieurs heures, puis jeté sur de la glace. L'huile se solidifie en une masse cristalline, qu'on recueille par filtration; après lavage à l'eau et dessiccation (dans un exsicctateur), le poids est de 19 gr. Par distillation, on a isolé 15 gr. d'une huile passant à 132°-133° sous 18 mm., spontanément solidifiable et présentant les caractères des deux produits précédents (éthérification des alcools phénylallylique et cinnamique par le bromure de phosphore).

D'après Klages et Klenk (2), qui ont réalisé avant nous la même opération, le produit distille à 103° sous 22° et se solidifie en grosses tables fondant à 34°. Ces constantes présentent avec celles que nous avons trouvées des écarts notables. Le point d'ébullition est sûrement erroné. Quant au point de fusion, nous n'avons jamais pu isoler un produit fondant plus haut que 29°-30°.

Rappelons enfin que H. T. Clarke, en traitant l'alcool cinna-

(1) *B. ch. G.*, t. 43, p. 172.
(2) *Loc. cit.*

mique par le gaz bromhydrique, a obtenu une huile distillant à 122-123° sous 10 mm. (1).

II) Nous avons traité par la même solution acétique de gaz bromhydrique 13gr,5 d'alcool phénylallylique, et l'opération a été conduite de la même manière, sauf que la masse solide, séparée de l'eau glacée, a été lavée au bicarbonate de soude et séchée en solution dans l'éther. On a isolé 10 gr. de produit distillant à 132-133° sous 18 mm., spontanément solidifiable et offrant les mêmes caractères que celui que nous avons préparé avec l'alcool cinnamique.

Comparaison des divers produits obtenus. — I) Nous avons effectué l'éthérification bromhydrique de l'alcool cinnamique et de l'alcool α-phénylallylique par le tribromure de phosphore et par l'action directe de l'acide bromhydrique. Nous avons isolé, dans chacun de ces quatre cas, un produit distillant au voisinage de 130° sous 16 mm.; il se prenait spontanément, dès la température ordinaire, en une masse cristalline imprégnée d'une huile elle-même solidifiable par refroidissement au moyen d'eau glacée, et il donnait, par cristallisation dans l'alcool, des plaques nacrées fusibles au voisinage de 29°. Le mélange de chaque échantillon de cristaux avec l'un quelconque des trois autres fondait soit vers 29°, soit un peu plus bas (jusque vers 26°). Ajoutons que, par fixation de 2 at. de brome, les quatre échantillons conduisent à une même substance, le dérivé tribromé C^6H^5-CHBr-CHBr-CH^2Br, fusible à 128° (Voir plus loin). Les divers produits sont donc, à la pureté près, identiques. Comme ils sont très altérables, l'impureté qui prend naissance fait que le point de fusion manque de netteté. Si nous faisons abstraction du résidu de la distillation du produit brut de la réaction, toujours abondant (25 à 40 0/0), nous n'avons pas eu l'impression d'avoir eu affaire à un mélange, qui, dans l'espèce, eût été constitué par les deux isomères C^6H^5-CHBr-CH=CH^2 et C^6H^5-CH=CH-CH^2Br. C'est le même corps monobromé, le même éther bromhydrique qui doit se former dans tous les cas.

Une transposition moléculaire doit donc s'effectuer à partir de l'un des deux alcools. Elle peut s'expliquer aisément par une élimination momentanée d'acide bromhydrique, suivie d'une fixation en sens inverse. Si le corps est l'éther bromhydrique de l'alcool cinnamique, sa formation à partir de l'alcool phénylallylique

(1) *Chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 428.

aurait lieu d'après le mécanisme suivant :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH^2 \rightarrow C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH^2$$

$$\xrightarrow{-HBr} C^6H^5\text{-}CH{=}C{=}CH^2 \xrightarrow{+HBr} C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br$$

On peut supposer aussi qu'il y a d'abord fixation d'acide bromhydrique sur l'alcool, puis perte d'eau, comme il suit :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH^2 \xrightarrow{+HBr} C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br$$

$$\xrightarrow{-H^2O} C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br$$

La facilité avec laquelle la préparation s'effectue par l'action directe de l'acide bromhydrique plaiderait plutôt en faveur de cette seconde hypothèse (dans les opérations au tribromure de phosphore, la production d'une trace d'acide bromhydrique, nécessaire pour amorcer la réaction, est difficilement évitable; l'élimination de la trace d'eau qui suivrait la fixation de cette trace de HBr produirait encore HBr par décomposition du tribromure de phosphore, et ainsi de suite). Les deux mécanismes peuvent d'ailleurs jouer simultanément.

II) Quelle est la constitution de la substance? Des essais d'oxydation par le permanganate en liqueur acide ou en solution acétonique nous ont toujours fourni aisément et abondamment de l'acide benzoïque, ce qui concorderait avec la formule $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br$; or, celle-ci impliquerait la formation corrélative d'acide bromacétique, et nous n'avons pas réussi à mettre ce composé en évidence. Mais un argument d'une autre nature paraît plaider en faveur de cette constitution. Notre produit distille à 130° sous 16 mm., soit notablement plus haut que l'alcool phénylallylique, lequel bout à 107° sous 15 mm. Or, on sait que les éthers bromhydriques sont plus volatils que les alcools correspondants. Ce n'est donc pas à l'éther bromhydrique de l'alcool phénylallylique que nous devons avoir affaire, mais à l'éther bromhydrique de l'alcool cinnamique. Les circonstances ne nous ont pas permis de résoudre définitivement la question. Il nous paraît toutefois que le bien-fondé de notre conclusion est sérieusement corroboré par une curieuse observation de Valeur et Luce (1) : ces auteurs ont transformé l'alcool phénylallylique en alcool cinnamique en le traitant successivement par l'acide chlorhydrique, l'acétate d'ar-

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1920, t. 27, p. 611.

gent et la potasse, ou bien simplement par l'acide sulfurique étendu, preuve manifeste d'une grande tendance à l'isomérisation. Il est vrai qu'une remarque inverse a été faite par Charon (1), qui, en traitant par l'alcool méthylique ou l'alcool éthylique aqueux, en présence de cyanure de potassium ou de bicarbonate de potasse, l'éther bromhydrique préparé par éthérification de l'alcool cinnamique, a obtenu les éthers-oxydes de l'alcool phénylallylique C^6H^5-$CHOCH^3$-$CH=CH^2$ et C^6H^5-$CHOC^2H^5$-$CH=CH^2$, réaction qui s'explique aisément en admettant la fixation d'alcool sur la liaison éthylénique et la soustraction de HBr par le sel alcalin.

A la vérité, il résulte de cette discussion que les deux sortes de molécules (phénylallylique et cinnamique) sont dans un état d'équilibre instable, en vertu duquel elles peuvent passer aisément d'une forme à l'autre sous l'action de certains réactifs. Et l'on pourrait, sans grande exagération, ranger les faits qui précèdent parmi les phénomènes de tautomérie.

Phényltribromopropane C^6H^5CHBr-$CHBr$-CH^2Br. — I) On l'obtient très aisément, comme l'ont fait Klages et Klenk (2), en bromant le dérivé monobromé C^6H^5-C^3H^4Br. Nous opérions en solution chloroformique et à basse température (glace-sel). La quantité théorique de brome était rapidement absorbée. Après évaporation du solvant, le résidu était purifié par essorage sur plaques poreuses et cristallisation dans l'alcool. Le corps obtenu se présentait en fines aiguilles blanches, fusibles à 127-128° (Klages et Klenk ont donné le point 128°, et Grimaux (3), qui a aussi décrit ce corps, le point 124°). Des mélanges de divers échantillons, provenant de l'éthérification de l'alcool cinnamique ou de l'alcool phénylallylique par le tribromure de phosphore ou par l'acide bromhydrique, fondaient au même point, preuve de leur identité.

II) Klages et Klenk (4) ont obtenu ce même dérivé tribromé en faisant agir le brome en excès sur l'alcool phénylallylique en solution dans le sulfure de carbone, réaction bizarre où, en outre de l'addition de 2 at. de brome à la liaison éthylénique, il y a substitution de Br à OH. Nous pouvons confirmer la parfaite exactitude du fait. Nous avons traité à basse température (glace) 13gr,5 d'alcool, en solution dans 100 cc. de sulfure de carbone, par 16 gr. (2 at.) de brome dissous dans 80 cc. du même solvant. La décolo-

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1910, t. 7, p. 86.
(2) *Loc. cit.*
(3) *C. R.*, 1873, t. 76, p. 1598.
(4) *Loc. cit.*

ration de la liqueur était complète au bout de quelques minutes; vers la fin, on observait un faible dégagement de gaz bromhydrique. Le solvant ayant été évaporé, le résidu, purifié par essorage sur plaques poreuses et cristallisation dans l'alcool, fondait à 128°. Nous avons obtenu le même résultat en opérant en solution dans l'éther, le chloroforme ou l'acide acétique.

Quel peut être le mécanisme de la formation du phényltribromopropane par l'action du brome sur l'alcool phénylallylique? En dehors de la fixation naturelle de brome sur la liaison éthylénique, nous supposons qu'une trace d'eau doit hydrolyser le brome en donnant de l'acide bromhydrique ($Br^2 + H^2O = BrH + BrOH$); celui-ci éthérifie la fonction alcool avec élimination corrélative d'eau, laquelle provoque encore la production d'acide bromhydrique, et ainsi de suite :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH^2 \xrightarrow{+\,Br^2} C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$$

$$\xrightarrow{+\,Br^2 + H^2O} C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$$

La production d'acide bromhydrique par l'action de l'eau sur le brome implique la formation d'acide hypobromeux et, par suite, de quelque produit accessoire d'oxydation. Nous ne l'avons pas recherché.

α-*Phénylglycérine* C^6H^5-CHOH-CHOH-CH^2OH.

Grimaux (1), dans un mémoire sur « une glycérine de la série aromatique », a décrit, comme étant la phénylglycérine, un produit obtenu à partir de l'alcool cinnamique (traitement par le brome, l'acétate d'argent et l'eau), qui se présentait sous la forme d'une « masse gommeuse, d'un jaune clair, ayant l'aspect de térébenthine ». N'ayant réussi ni à faire cristalliser ni à distiller le produit, il ajoutait qu'il n'était pas suffisamment pur pour l'analyse. La question appelait évidemment de nouvelles recherches.

Nous avons obtenu le phénylglycérine, par une voie très régulière, en transformant le phényltribromopropane en dérivé triacétylé et saponifiant ensuite ce dernier.

Ether triacétique C^6H^5 - CH($OCOCH^3$) - CH($OCOCH^3$) - CH^2 ($OCOCH^3$). — On a chauffé au bain d'huile à 120-125°, pendant 35 heures, 100 gr. de dérivé tribromé avec 145 gr. d'acétate d'argent en présence de 500 gr. d'acide acétique cristallisable.

(1) *C. R.*, 1873, t. 76, p. 1598.

Le bromure d'argent formé est éliminé par filtration à la trompe, et le filtrat, jaune clair, est distillé dans le vide. Après séparation de l'acide acétique, on rectifie le résidu, à la colonne Vigreux sous une pression de 5 à 6 mm. La majeure partie (80 0/0) passe vers 175°. La substance est incolore, inodore, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Nous avons trouvé : $d_4^{20} = 1,1871$; $n_D^{20} = 1,4972$; d'où RM = 72,42 (calc. 72,83).

Analyse. — I. Subst., 0gr,2790 ; H^2O, 0gr,1493 ; CO^2, 0gr,6243 ; H 0/0, 5,96 ; C, 61,04. — Calculé : H 0/0, 6.12 ; C, 61.22. — II. Subst., 0gr,3720 ; H^2O, 0gr,2058 ; CO^2, 0gr,8320 ; H 0/0, 6.15 ; C, 60.99.

On a dosé l'*acétyle* en chauffant la substance (0gr,3230) à reflux avec de la potasse alcoolique N/2 employée en excès et titrant ensuite l'alcali resté libre. Le poids de substance mis en œuvre a neutralisé un poids de potasse correspondant à 5cc,7 d'une liqueur d'acide sulfurique à 27gr,975 par litre. Trouvé, C^2H^3O 0/0, 43.35. — Calculé : 43.9.

Le poids moléculaire a été mesuré par la méthode *cryoscopique* en solution dans le benzène : Subst., 1gr,8492 ; benzène, 34gr,30 ; abaissement, 0°,34 ; M, 286. — Calculé : 294.

Phénylglycérine C^6H^5-CHOH-CHOH-CH^2OH. — Nous avons essayé de réaliser la saponification du dérivé triacétylé précédent par plusieurs méthodes : en la chauffant avec de l'eau sous pression (à 135°), avec de l'eau en présence d'un alcali (potasse, chaux) à reflux, avec de l'eau très légèrement chlorhydrique. Ce dernier procédé nous a donné des résultats satisfaisants. Voici notre mode opératoire.

On chauffe à reflux 15 gr. de dérivé triacétylé avec 250 cc. d'eau renfermant 0gr,50 d'acide HCl. La substance se dissout peu à peu; après 6 heures de chauffe, elle a disparu entièrement. On neutralise la liqueur à la baryte, et on l'évapore sous pression réduite au bain-marie. Le résidu, après dessiccation dans le vide sulfurique, est repris par l'alcool absolu, qui dissout la phénylglycérine, à l'exclusion de l'acétate et du chlorure de baryum, qu'on élimine entièrement par filtration; la liqueur filtrée est distillée dans le vide. Après séparation du solvant, il passe 6gr,25 (72 0/0) d'un produit sirupeux, légèrement jaunâtre. Rectifié de nouveau, il passe, incolore, à 185-186° sous 5 mm., à 181° sous 4 mm. La substance est incolore, inodore, un peu amère, très visqueuse, hygroscopique, très soluble dans l'eau et l'alcool.

Nous avons trouvé : $d_4^{13,5} = 1,2218$; $n_D^{13,5} = 1,5605$; $n_D^{15} = 1,5600$; $n_D^{18,5} = 1,5593$; d'où RM = 44,51 (calc. 44,72).

Analyse. — I. Subst., 0gr,3784 ; H^2O, 0gr,2396 ; CO^2, 0gr,8043 ; H 0/0, 7,0[illegible]

C, 64.17. — Calculé : H 0/0, 7.14; C, 64.28. — II. 0gr,3681; H^2O, 0gr,2302; CO^2, 0gr,8695; H 0/0, 6.95; C, 64.39.

Le poids moléculaire a été déterminé par *cryoscopie* en solution aqueuse. — Subst., 0gr,0712; eau, 23gr,13; abaissement, 0°,50; d'où : M, 156. — Calculé : 168.

Toutes nos tentatives en vue de faire cristalliser le produit ont échoué. Est-il en surfusion? Ou bien est-il constitué par un mélange d'isomères, dont la présence de 2 at. de carbone asymétriques dans la molécule prévoit l'existence? Nous n'avons pas poussé plus loin ces recherches.

(Collège de France, Laboratoire de chimie organique.)

N° 103. — Les dibromo-anthraquinones; par M. BATTEGAY et J. CLAUDIN.

(6.10.1921).

Nous avons montré (1) dans une note récemment publiée, que la littérature au sujet des dérivés bromés de l'anthraquinone, présentait des lacunes. Pour les combler, nous avons commencé par donner, dans cette première communication, une description sommaire de huit dibromoanthraquinones sur les dix théoriquement prévues. Il nous reste à donner les détails de la préparation des dérivés qui n'étaient pas encore décrits ainsi que les analyses qui ont appuyé leur identification. Nous y ajouterons la description des deux dernières dibromoanthraquinones substituées en 1.6 et en 1.7 et qui restaient à isoler.

Les dibromoanthraquinones peuvent être groupées en dérivés :

1° *homonucléiques* (2), où les deux atomes de brome occupent dans la molécule anthraquinonique, les positions 1.2, 1.3, 1.4 et 2.3 ;

2° *hétéronucléiques* avec les atomes de brome dans les positions 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 2.6 et 2.7.

I. — Les homonucléiques.

1) *La 1.2 dibromoanthraquinone.* — La dibromoanthraquinone la plus anciennement connue, est celle que Graebe et Liebermann utilisèrent pour leur synthèse classique de l'alizarine (3).

(1) *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1920, p. 632.

(2) E. Grandmougin, Sack et Seidl, *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1920, p. 632.

(3) *Ann. Chim. Phys.*, suppl., t. 7, p. 267.

L'alizarine étant la dioxyanthraquinone substituée en 1 et 2, il était naturel de considérer la dibromoanthraquinone correspondante comme étant substituée dans les mêmes positions 1 et 2.

Cette conception est cependant erronée.

En préparant la 1.2-dibromoanthraquinone par un procédé qui ne permet aucun doute au sujet de sa constitution, c.-à-d. en partant de la 1-amino-2-bromoanthraquinone (1), on synthétise un dérivé complètement différent de celui que les auteurs précités transformèrent en alizarine. Ils l'avaient préparé de deux manières différentes, d'une part par bromuration directe de l'anthraquinone, en tube scellé à 100°, et d'autre part par oxydation du tétrabromanthracène (2). Les auteurs n'indiquent pas de point de fusion (3) pour les produits obtenus par ces deux réactions. Aussi les considérait-on, nous semble-t-il jusqu'à présent, comme étant identiques. Ils ne le sont cependant pas. La dibromoanthraquinone qui résulte de l'oxydation du tétrabromanthracène et qui a été purifiée par recristallisation dans le benzène ou le toluène, est fusible à 283°, alors que celle qui prend naissance dans la bromuration directe de l'anthraquinone fond à 252° (voir plus loin les isomères 2.3 et 2.7). La 1.2 dibromoanthraquinone enfin, est fusible à 223°.

On prépare cette dernière en dissolvant 5 gr. de la 1-amino-2-bromoanthraquinone dans 200 cc. d'acide acétique crist., en ajoutant 2 cc. d'acide sulfurique 96 0/0 et 10 gr. de nitrite d'amyle et en veillant que la température ne dépasse pas 12°. Au fur et à mesure que la diazotation avance, la coloration de la solution passe du rouge à l'orangé. Après avoir abandonné cette solution 1 h. à la température d'environ 12°, on la mélange avec une solution chaude de 20 gr. de bromure cuivreux dans 100 cc. d'acide bromhydrique 50 0/0. La décomposition du diazo est rapide, et la liqueur prend la couleur verte de l'acétate de cuivre. On chauffe quelque temps à l'ébullition, laisse refroidir et filtre la dibromoanthraquinone qui s'est déposée. Deux recristallisations dans l'anisol fournissent un produit dont le point de fusion est constant. Ce produit constitue de belles aiguilles jaunâtres. Elles se dissol-

(1) Préparée d'après le brevet alld 160169. *Friedlaender*, t. 8, p. 279.

(2) *Loc. cit.*, puis Decker, *Graebe's Untersuchungen über Chinone*, 1911, p. 271.

(3) Les points de fusion ont été indiqués plus tard : Hammerschlag, *Berl. Ber.*, t. 19, p. 1116, trouve 265° pour la dibromoanthraquinone obtenue par oxydation du tétrabromanthracène ou du dichlordibromanthracène ; Bist. *Berl. Ber.*, t. 11, p. 181, indique 236°,5 pour le produit résultant de la bromuration directe de l'anthraquinone et Perkin, *Journ. Chem. Soc.*, t. 37, p. 5[illegible] 245° pour le même produit.

vent, en jaune orangé, dans l'acide sulfurique 96 0/0. Une addition d'eau à cette solution, précipite le produit initial, sous forme de flocons jaune-clair. Cette dibromoanthraquinone est peu soluble à froid dans les solvants organiques habituels; elle se dissout cependant facilement à chaud dans l'anisol, l'ac. acétique crist., l'alcool amylique, etc.

Elle donne, chauffée, en tube scellé à 200° pendant 8 h., avec du lait de chaux, la laque calcique d'une dioxyanthraquinone. Celle-ci mise en liberté par l'acide chlorhydrique étendu, est identifiée par sa solubilité dans le benzène, toluène, par son sel sodique violet, par la teinture et par le p. f., avec l'alizarine. La potasse en fusion décompose la 1.2-dibromoanthraquinone et donne, en partie par suite du contact avec l'air, des produits bruns.

Analyse. — Subst., 0gr,2343; H^2O, 0gr,0271; CO^2, 0gr,3938; soit H 0/0, 1.3; C 0/0, 45.81. — Calculé pour $C^{14}H^6O^2Br^2$: H 0/0, 1.63; C 0/0, 45.90.

Dosage du brome, d'après Carius. — Trouvé Br 0/0, 44.01. — Calculé Br 0/0, 43.72.

2) *La 1.3-dibromoanthraquinone* a été isolée et décrite par Ullmann et Eiser (1). Elle forme des cristaux jaune-orangé, fusibles à 209-210° qui se dissolvent en jaune dans l'ac. sulfurique 96 0/0. L'eau l'en précipite sous forme de flocons jaunes. Le lait de chaux en tube scellé à 225° pendant 8 h. la transforme en laque calcique de purpuroxanthine.

3) *La 1.4-dibromoanthraquinone.* — Nous avions pensé la préparer en partant de la *1-bromo-4-nitro-anthraquinone* que nous proposions d'obtenir, d'abord, d'après les indications du brevet alld 137782 (2) en nitrant la 1-bromoanthraquinone. Cette manière de faire ne donne cependant pas des résultats nets, car il se produit simultanément des composés binitrés. Nous avons donné, par conséquent, la préférence au mode qui remplace le groupe amino par du brome dans la 1-amino-4-nitroanthraquinone.

Nous mélangeons dans cette intention 20 gr. du composé amino-nitro avec 200 cc. d'acide sulfurique 96 0/0 et y ajoutons, par petites portions, en remuant bien, 12 gr. de nitrite de soude crist. Après deux heures on verse sur la glace, filtre et ajoute 150 cc. d'ac. bromhydrique 50 0/0. En ajoutant à cette solution 15 gr. de bromure cuivreux dissous dans 150 cc. de même acide bromhydrique, on observe la formation d'un précipité noir, qui est, sans doute, le produit d'addition entre le sel diazonium et le bromure

(1) *Berl. Ber.*, 1916, t. **49**, p. 2154.
(2) *Friedlaender*, t. **6**, p. 1304.

cuivreux. Celui-ci se décompose rapidement à chaud, et en diluant avec l'eau, la bromonitroanthraquinone est précipitée. On filtre, lave et sèche. Le rendement, en produit brut, est de 90 0/0. La purification se fait par cristallisations dans l'anisol et fournit des aiguilles jaune-orangé fusibles à 243°.

Analyse. — Subst., 0gr,2490; AgBr, 0gr,1398 (Carius); soit Br 0/0, 23.8. — Calculé pour $C^{14}H^{6}O^{4}BrN$: Br 0/0, 24.1.

En essayant à présent de réduire cette bromonitroanthraquinone, en bromoamino, soit au moyen de sulfure alcalin, soit au moyen de réducteurs acides, on a la surprise de constater l'élimination simultanée de l'atome de brome. Celui-ci peut du reste être décelé sous forme d'anion dans les eaux-mères.

La réduction alcaline (Na^2S) fournit intermédiairement une solution bleu violet, laissant déposer, après addition de sel marin, des flocons bleus, sensibles aux acides. Le contact avec l'acide carbonique de l'air suffit déjà pour les faire virer au rouge. Il y a en même temps dégagement d'hydrogène sulfuré (1).

La réduction acide donne nettement, le remplacement du brome par hydrogène et formation d'α-aminoanthraquinone.

Ces circonstances nous ont obligés de recourir à un procédé différent pour préparer la 1.4-dibromoanthraquinone.

Un essai de bisdiazotation de la 1.4-diaminoanthraquinone (2) nous a donné satisfaction. Nous mélangeons 2 gr. de cette diamine avec 10 cc. d'acide sulfurique 96 0/0 et 2 gr. de nitrite de soude crist. On verse après 1/2 heure, sur la glace.

Cette diazotation qui est assez nette, est intéressante par le fait, qu'il s'agit d'une diamine, dont les 2 groupes amino sont dans le même noyau benzénique. Nous savons que cette réaction n'a pas lieu dans la série du benzène et du naphtalène.

Le sel bisdiazonium de l'anthraquinone est apparemment peu soluble, puisque la solution est trouble. En le soumettant à la réaction de Saudmeyer par l'addition d'une solution chaude de 10 gr. de bromure cuivreux dans 75 cc. d'acide bromhydrique 50 0/0, il y a décomposition et formation d'un mélange d'oxy-, de bromooxy- et de dibromoanthraquinone. Nous diluons avec de l'eau, filtrons et éliminons les produits hydroxylés par un lavage à l'eau ammoniacale.

Le résidu insoluble a été distillé dans le vide. On sépare ainsi

(1) Il y a peut-être formation intermédiaire de l'amino-1-sulfhydryl-2-anthraquinone qui se transforme par l'action des acides en amino-1-oxy-2-anthraquinone. Cette hypothèse est encore à examiner expérimentalement.

(2) E. Noelting et Wortmann, *Berl. Ber.*, 1906, t. 39, p. 638.

la 1.4-dibromoanthraquinone de la substance résineuse qui l'accompagne. Le dérivé dibromé substitué en 1.4 constitue des cristaux orangés fusibles à 195-196°.

La solubilité à froid dans les solvants organiques habituels est faible.

L'anisol, l'ac. acétique crist., l'alcool amylique et autres sont, par contre, à chaud de bons dissolvants.

La solution dans l'acide sulfurique 96 0/0 est jaune. En y ajoutant de l'eau, la dibromoanthraquinone inaltérée se dépose et forme des flocons orangé-jaune.

Analyse. — Subst., 0gr,1147; AgBr 0gr,1190 (Carius); soit Br 0/0, 44.1. — Calculé pour $C^{14}H^{6}O^{2}Br^{2}$; Br 0/0, 43.72.

4) *La 2.3-dibromoanthraquinone.* — Elle prend naissance en partant de la 2-amino-3-bromoanthraquinone (1). 20 gr. sont dissous dans 150 cc. d'acide sulfurique 96 0/0 et additionnés de 12 gr. de nitrlte de soude crist. Après avoir abandonné ce mélange 1/2 h. à la température de 15 à 20°, on verse sur la glace. Le diazo se sépare et constitue des flocons rouges; on les filtre et les traite en présence de 150 cc. d'ac. bromhydrique 50 0/0 avec une solution de 20 gr. de CuBr dans 150 cc. HBr 50 0/0. Il y a décomposition rapide du diazo.

En chauffant 1/2 h. à l'ébullition, la formation de la 2.3-dibromoanthraquinone est complète. Il suffit d'ajouter de l'eau, de filtrer, de laver à l'eau ammoniacale pour enlever les traces d'oxybromoanthraquinone formée et de sécher. Il en résulte 19 gr. de produit brut fusible à 255°. On le purifie par cristallisation dans l'anisol et isole de belles aiguilles jaune olive qui fondent à 281°.

La solubilité dans les dissolvants organiques habituels est faible à froid, à chaud elle est parfaite dans l'anisol, l'acide acétique cristallisable, l'alcool amylique, le benzène, toluène, etc.

L'acide sulfurique 96 0/0 donne des solutions jaune-orangé. L'eau y précipite des flocons pour ainsi dire blancs.

L'action du lait de chaux pendant 14 heures entre 200 et 220°, en tube scellé, transforme la 2.3-dibromoanthraquinone en hystazarine. Celle-ci est, il est vrai, très impure; on obtient d'abord la laque calcique que l'on décompose par de l'acide chlorhydrique. L'hystazarine a été caractérisée par son insolubilité dans le toluène par la coloration nettement verte de sa solution alcoolique additionnée de perchlorure de fer. La solution dans la soude caustique

(1) Obtenue d'après les brevets allds 261270 et 261271, *Friedlaender*, t. 11, p. 559.

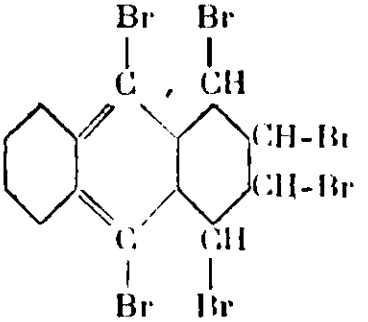
aqueuse ne présente pas la coloration bleue franche, elle est souillée par des produits bruns qui se forment dans le traitement à la chaux. Précipitée par l'acide de cette solution alcaline, l'hystazarine n'était pas encore fondue à 320°. En chauffant avec de l'acide sulfurique concentré, il a été facile de transformer l'hystazarine en alizarine qui se dissout en bleu violet dans les alcalis.

Le traitement à la chaux diffère notablement de la fusion aux alcalis caustiques. En fondant la 2.3-dibromoanthraquinone avec de la soude ou de la potasse caustique on obtient une solution d'un rouge violet qui rappelle l'alizarinate de soude. L'hystazarine, elle-même, soumise à cette fusion alcaline se comporte d'une manière tout à fait analogue. Elle donne également une solution rouge violette qui ne permet plus de régénérer l'hystazarine (1).

Analyse. — Subst. 0gr,2038; AgBr 0gr,2085 (Carius); soit 43.51 0/0. — Calculé pour $C^{14}H^{6}O^{2}Br^{2}$ 43.72 0/0.

Les propriétés de cette 2.3-dibromoanthraquinone concordent complètement avec celles du dérivé de Graebe et Liebermann, fusible à 283° (v. p. 2). Leur identité ne peut faire de doute, vu que le mélange des deux composés ne donne pas lieu à un abaissement du point de fusion.

Graebe et Liebermann obtiennent donc par l'oxydation du tétrabromanthracène fusible à 269-270°, la 2.3-dibromoanthraquinone (2). Ce tétrabromanthracène est, par conséquent, substitué en 2.3.9 et 10. Cela ressort de la constitution du dibromanthracènetétrabromure (3) :



(1) L'identification avec l'alizarine fait l'objet d'une étude en cours.

(2) Nous rappelons *loc. cit.*, que MM. Grandmougin et collaborateurs avaient étudié indépendamment de nous les dérivés homonucléiques. M. G. nous en fit une communication privée, après notre première publication, et nous a remis depuis le mémoire descriptif qu'il avait eu l'intention de publier. Résultats et produits concordent avec les nôtres. Ces auteurs s'étaient donc également prononcés pour l'identité des deux produits en question, et M. G. en fit une brève annotation, au bas de la page 258 du traité Georgievics-Grandmougin, *Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinstfasern*, I. Teil, 4e édition qui lui en assure la priorité.

(3) Kaufler et Imhoff, *Berl. Ber.*, 1904, p. 4707; dissertation Max Imhoff, 1905, Université de Zurich.

que la potasse alcoolique débarrasse de 2 mol. d'acide bromhydrique, pour y laisser les atomes de brome en 2 et 3.

II. — LES HÉTÉRONUCLÉIQUES.

La 1.5-dibromoanthraquinone. — Le groupe sulfo dans l'anthraquinone est très mobile, surtout s'il occupe les positions α (1.4.5 et 8). Le chlore le remplace déjà en solution aqueuse en opérant d'après le brevet alld 205195 (1).

Son remplacement par le brome nécessite des températures plus élevées, et on opère, par conséquent, en tube scellé (2).

En partant ainsi d'1 mol. de l'1-5-disulfoanthraquinone que l'on chauffe, en tube scellé, à 200° avec 4 mol. de brome, on obtient avec un excellent rendement la 1.5-dibromoanthraquinone. En la purifiant par cristallisation dans l'anisol, elle constitue de belles aiguilles jaune d'or fusibles à 292°. Elle donne, chauffée avec un lait de chaux, en tube scellé, à 210° de l'anthraruflne. Sa solubilité dans les différents solvants organiques habituels correspond à celle des isomères précédemment décrits.

La dissolution dans l'ac. sulfurique 96 0/0 est orangée. L'eau en précipite des flocons jaunes.

Analyse. — Subst., 0gr,1998; AgBr, 0gr,2064; soit Br, 43,98 0/0. — Calculé pour $C^{14}H^{6}O^{2}Br^{2}$: Br 43,72 0/0.

La 1-6-dibromoanthraquinone. — Elle prend naissance en chauffant la 1.6-nitrosulfoanthraquinone (3), (1 mol.) avec du brome (4 mol.) en tube scellé à 210° pendant 8 heures. Elle forme des cristaux jaunes dont la solubilité dans les solvants organiques habituels ne diffère guère des autres isomères déjà décrits. On obtient par recristallisation dans l'anisol le produit pur fusible à 204°. Sa dissolution dans l'acide sulfurique 96 0/0 est jaune-orangé. L'alcali en fusion et en présence d'air donne une trioxyanthraquinone que nous avons identifiée avec la flavopurpurine.

Analyse. — Subst., 0gr,2156; AgBr, 0gr,2239 (Carius); soit Br 44,2 0/0. — Calculé pour $C^{14}H^{6}O^{2}Br^{2}$: Br 43,72 0/0.

La 1-7-dibromoanthraquinone. — Nous partons, comme pour le cas de l'isomère 1-6, de la nitrosulfoanthraquinone correspon-

(1) FRIEDLAENDER, t. 9, p. 673.

(2) Nous n'avons pu remplacer les groupes sulfo par du brome dans les exemples ou les 2 groupes sont en β, et cela est d'autant plus curieux que la bromuration directe de l'anthraquinone la substitue en 2 et 7.

(3) CLAUSS, *Berl. Ber.*, t. 15, p. 1515.

dante 1.7 (1). Celle-ci se forme à côté du dérivé nitrosulfo : 1-6 dans la nitration de la 2-sulfoanthraquinone. La séparation des deux nitrosulfo est basée sur leur différente solubilité dans l'eau. On traite la 1.7-nitrosulfoanthraquinone avec du brome, exactement, comme pour l'obtention de la 1-6-dibromo.

Nous avons également préparé l'isomère 1-7, en appliquant la réaction de Sandmeyer à la 1.7-diaminoanthraquinone. Les conditions sont celles que nous avons déjà données pour la 1.4-dibromoanthraquinone. La 1.7-diaminoanthraquinone est accessible, en chauffant, en tube scellé, la 1.7-disulfoanthraquinone avec l'ammoniaque concentrée. On obtient, par les deux procédés, des aiguilles jaunes qui, purifiées par recristallisation dans l'anisol, sont fusibles à 220°.

La solubilité dans les solvants organiques habituels est également analogue aux isomères précédemment décrits.

L'acide sulfurique 96 0/0 donne lieu à une solution orangée, dont l'eau précipite des flocons jaunes.

Analyse. — Subst., 0gr,2341; AgBr, 0gr,2126 (Carius); soit Br, 44 0/0. — Calculé pour $C^{14}H^{6}O^{2}Br^{2}$: Br 43,72 0/0.

La 1.8-dibromoanthraquinone. — Nous l'avons préparée dans les mêmes conditions que l'isomère 1.5, en chauffant, en tube scellé, la 1.8-disulfoanthraquinone avec du brome. Les rendements sont cependant moins bons. Plusieurs recristallisations ont été nécessaires pour obtenir le produit pur, sous forme d'aiguilles jaune d'or fusibles à 232°.

La solubilité dans les dissolvants organiques correspond aux isomères déjà décrits. La solution dans l'acide sulfurique 96 0/0 est orangé-jaune. Elle donne lieu à un précipité de flocons jaunes, quand on y ajoute de l'eau.

Analyse. — Subst., 0gr,2047; AgBr, 0gr,2121; soit Br, 44 0/0. — Calculé pour $C^{14}H^{6}O^{2}Br^{2}$: Br 43,72 0/0.

La 2.6-dibromoanthraquinone a été isolée et décrite par Kaufler et Imhoff (2). Elle est fusible à 280-290° et se dissout en jaune dans l'acide sulfurique 96 0/0. L'eau en précipite des flocons blancs.

La 2.7-dibromoanthraquinone. — Nous l'avons préparée en remplaçant les 2 groupes amino dans la 2.7-diaminoanthraqui-

(1) Claus, *Berl. Berichte*, t. **15**, p. 1515.

(2) *Berliner Ber.* (1904), t. **37**, p. 4707; W. Fritsch : thèse de doctorat soutenue à Zurich, 1907, p. 51, V. Friedlaender, t. **9**, p. 706.

none (1) par le brome, en nous servant de la réaction de Sandmeyer. Cette dibromoanthraquinone avait été préparée et décrite par Crinsoz (2). Seulement, au lieu de passer comme lui par le perbromure du diazonium de cette diamine que l'on décompose en le portant à 170°, nous opérons de la manière suivante :

On dissout 1 gr. de 2.7-diaminoanthraquinone dans 5 gr. d'ac. sulfurique 96 0/0 et y ajoute à froid 2 fois la quantité calculée en nitrite de soude crist. Après avoir remué une 1/2 heure, on verse sur la glace, abandonne 1 heure le produit ainsi dilué, et le mélange enfin avec une solution chaude de bromure cuivreux dans l'acide bromhydrique à 50 0/0. La décomposition est complète au bout d'une heure. On ajoute de l'eau, filtre, lave et sèche. Ce produit bruit est fusible à 210° Nous n'avons pas réussi à le purifier complètement par recristallisation.

On l'obtient, par contre, à l'état de magnifiques paillettes jaune-clair en le distillant d'abord dans le vide et en cristallisant ensuite dans l'anisol. Le P. F. est alors de 250° (Crinsoz indique 240°).

Cette 2.7-dibromoanthraquinone a une solubilité analogue à celle de l'isomère 2.6, tout en étant, en général, plus facilement soluble.

La dissolution dans l'acide sulfurique 96 0/0 est orangée. Elle donne, mélangée à l'eau, un précipité de flocons blancs du produit inaltéré. La fusion alcaline donne lieu à la formation d'anthrapurpurine.

Analyse. — Subst., 0gr,2020; AgBr, 0gr,2072; soit Br, 43,65 0/0. — Calculé pour $C^{14}H^{6}O^{2}Br^{2}$: Br 43,72 0/0.

(Le lexique de Richter mentionne sous cette formule globale la 2.7-dibromoanthraquinone, alors qu'il s'agit de 2.7-dibromophénanthrènequinone).

La 2.7-dibromoanthraquinone que nous venons de décrire, correspond dans toutes ses propriétés à la dibromoanthraquinone obtenue comme produit uniquement isolé jusqu'à présent, dans la

(1) *Fritzche, Ztschft fur chem. und Pharm.*, 1869, p. 114; E. Noelting et Wortmann, *Berl. Ber.* (1906), t. **39**, p. 638; Brevet alld. 197544, Friedlaender, t. **9**, p. 766.

(2) Cette description ne nous a été accessible qu'après notre première publication. Elle n'a paru que dans la thèse de doctorat que l'auteur a soutenue à l'Université de Zurich en 1908. M. Grandmougin, qui professait à l'époque dans cette ville, a eu l'obligeance de nous faire parvenir un exemplaire de cette thèse, lors de sa communication privée. (*Loc. cit.*)

bromuration directe de l'anthraquinone. Nous avons fait l'identification en opérant sur un produit préparé comme suit :

1 mol. d'anthraquinone et 4 atomes de brome, en présence d'une trace d'iode, sont chauffés, en tube scellé, pendant 8 heures à 170°. En ouvrant le tube, il se dégage de fortes quantités d'acide bromhydrique. Le produit de réaction a un aspect brun et fond à 210°. Après une cristallisation dans le benzène, il est fusible à 242°. Recristallisé dans l'anisol, le P. de fusion atteint son maximum = 252°. Mélangé avec la 2.7-dibromoanthraquinone, il n'y a pas d'abaissement du point de fusion. Fondu avec la potasse ou soude caustique, on obtient de l'anthrapurpurine.

Graebe et Liebermann ont eu, par conséquent, une trioxyanthraquinone en mains, lorsqu'ils préparèrent leur dibromoanthraquinone par bromuration directe de l'anthraquinone. Cette trioxyanthraquinone qui était encore inconnue à l'époque, pouvait être confondue avec l'alizarine, vu l'analogie des propriétés.

Si l'on compare (1) la coloration des différentes dibromoanthraquinones précipitées par l'eau de leur solution sulfurique, l'on constate de sérieuses différences. La molécule chromogène, l'anthraquinone, qui est leur substance mère, se présente, dans les mêmes conditions, à l'état blanc. Elle reste blanche quand elle est substituée par 2 atômes de brome (2) dans les positions 2.6, 2.7 et 2.8. Elle prend une teinte jaune-clair avec la substitution en 1.2; elle devient jaune avec les atomes de brome en 1.3, 1.5, 1.6 et 1.7 et jaune-orangé quand la substitution a lieu en 1.4. Le maximum de coloration est donc atteint par une substitution des positions α; surtout si elles font partie du même noyau benzénique.

En rappelant que les radicaux ou atomes qui « augmentent » la couleur d'une molécule chromogène dans laquelle ils sont introduits, sont désignés, d'après O. N. Witt (3) « groupes auxochromes », il est évident que l'atome de brome (4) est à y ajouter.

Cette définition qui n'est pas très précise, vu qu'il n'est guère admissible de parler physiquement d'une « augmentation » de la

(1) Nous remettons à plus tard la comparaison des spectres d'absorption.

(2) Dans les monobromoanthraquinones, le dérivé α est jaune, le dérivé β est blanc.

(3) Les groupes auxochromes envisagés par Witt étaient en outre caractérisés par le fait d'être salifiables.

(4) Le chlore se comporte de la même manière. Substituant les positions α, il confère à la molécule anthraquinonique de la couleur. Au chlore et brome, il faut évidemment joindre l'iode. Nous rappelons, à cette occasion, les dérivés CH^2I, CH^2I^2 qui sont incolores et l'iodoforme CHI^3 qui est jaune.

couleur, devient particulièrement imparfaite, dans l'exemple du brome introduit dans l'anthraquinone. Le brome est auxochrome dans les positions α, il ne l'est plus dans les positions β. La grande influence exercée par la position du brome peut également être illustrée par d'autres exemples où le contraste est peut-être moins net, mais cependant très important. Nous pensons aux indigos bromés.

L'auxochromie du brome ne peut, du reste, pas être mise en doute si l'on se rappelle l'effet produit par son introduction dans la fluorescéine, la phénolphtaléine, etc.

Des phénomènes tout à fait analogues à ceux produits par le brome, se retrouvent dans les dérivés où d'autres groupes sont introduits dans l'anthraquinone. Nous avons des contrastes semblables, avec le chlore, le radical benzoylamino.

Les groupes auxochromes typiques comme NH^2,OH et autres manifestent du reste aussi de notables différences dans la coloration des dérivés anthraquinoniques, selon qu'ils occupent les positions α ou β, sans toutefois perdre complètement leur influence, comme le fait apparemment le brome quand il est en position β.

(Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 104. — Les dibenzoyldiaminoanthraquinones; par Martin BATTEGAY et J. CLAUBIN.

(6.10.1921).

Les dibenzoyldiaminoanthraquinones existent au nombre de 10 isomères théoriquement possibles. MM. E. Noelting et Wormann, en étudiant les diaminoanthraquinoues, ont isolé et décrit deux de ces isomères, l'un, substitué en 1,5 et l'autre en 1,8 (*D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 638). En 1908-1909, les établissements vorm. Friedrich Bayer et Cie à Leverkersen s'assurèrent l'application, en teinture, de ces deux composés en les préconisant comme colorants à la cuve. (Brev. alld. 213473. Friedlaender, t. **9**, p. 748). Ces établissements ont étendu leur procédé d'application à un grand nombre d'autres composés analogues et ont breveté, à cette occasion, la préparation d'une 3e dibenzoyldiaminoanthraquinone substituée en 1.4. (Brev. alld. 225332. Friedlaender, t. **9**, 1197). Celle-ci a été lancée sur le marché sous la désignation de Rouge Algol SG à côté du Jaune Algol R qui correspond à l'isomère déjà mentionné et substitué en 1.5.

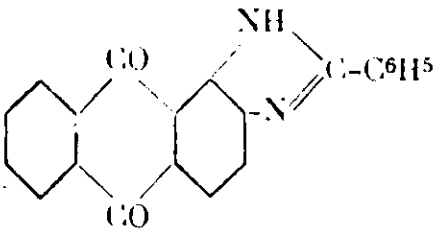
Sur les dix dibenzoyldiaminoanthraquinones, trois ont été décrites jusqu'à présent. Nous avons entrepris l'étude des

7 autres, afin d'examiner comparativement les rapports entre la constitution chimique de ces différents dérivés et leur pouvoir colorant d'une part, et leur affinité tinctoriale pour le coton d'autre part (1) (2). La famille de ces dix benzoylaminoanthraquinones offre, à ce point de vue, le précieux avantage de présenter des composés de même nature chimique et de même grandeur moléculaire. La constance de ces facteurs permet de déterminer, en particulier, l'influence exercée par la position des groupes essentiels ($NHCOC^6H^5$) dans la molécule.

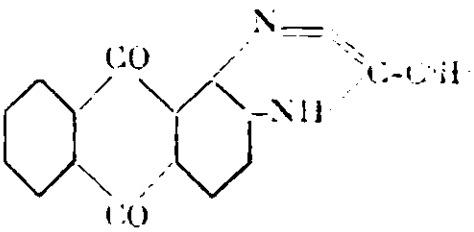
La synthèse des dibenzoyldiaminoanthraquinones nous a amenés a la préparation intermédiaire des diaminoanthraquinones correspondantes et à isoler les 3 isomères substitués en 1.3, 1.6 et 1.7 qui étaient inconnus jusqu'à présent.

Nous en avons donné une courte description dans le *Bull. de la Soc. Ind. de Mulhouse*, 1921, p. 71 et exposerons plus loin, dans la partie expérimentale, les détails de cette étude en y ajoutant les résultats d'analyse.

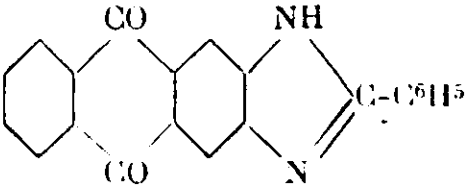
La benzoylation des différentes diaminoanthraquinones a été faite au moyen de chlorure de benzoyle dans un dissolvant approprié (nitrobenzène, diméthylaniline on pyridine). Elle a donné lieu, dans le cas des ortho-diamines, c'est-à-dire avec les isomères, substitués en 1.2 et 2.3, à la synthèse des composés phénylimidazoliques correspondants :



ou



et



Ces deux composés imidazoliques se forment en benzoylant dans un milieu neutre ou acide. En opérant, par contre, en milieu basique, en présence de diméthylaniline par ex., où l'acide chlorhydrique formé dans la réaction est absorbé, on obtient les dérivés normalement dibenzoylés.

(1) Martin Battegay et J. Claudin, *Etude sur les colorants à la cuve* (Congrès de la Société de chimie industrielle, octobre 1921, Paris).

(2) L'étude comparative des spectres d'absorption est remise à plus tard.

La 1.2-phénylimidazolanthraquinone est un puissant colorant à la cuve qui se réduit en milieu alcalin pour former une solution orangée. Le coton s'y teint avec la même nuance. Celle-ci passe par suite d'une oxydation à un jaune vif, intense et très solide.

La 2.3-phénylimidazolanthraquinone ne se laisse pas réduire dans les mêmes conditions. Son dérivé réduit est trop peu soluble dans l'eau alcaline. On arrive à préparer sa cuve, qui est colorée en vert, en dissolvant préalablement le composé dans la résorcine fondue et en ajoutant de la soude caustique à 50 0/0, de manière à précipiter une partie du colorant sous forme de flocons. On ajoute alors la quantité nécessaire d'hydrosulfite de soude et dilue avec une quantité d'eau appropriée, afin de pouvoir y manœuvrer le coton qui prend après oxydation une nuance jaune-clair insignifiante. Le résultat obtenu en teinture est donc très maigre.

Le pouvoir colorant des deux phénylimidazolanthraquinones concorde par conséquent avec celui des benzoylaminoanthraquinones correspondantes. L'importance éventuelle de ces composés n'avait pas échappée à l'industrie intéressée comme en témoigne le brevet alld. 238981 (Friedlaender, t. 9, 757) où leur préparation est relatée.

Diaminoanthraquinones : La 1.3-diaminoanthraquinone. — Nous partons de la 1.3-dibromoanthraquinone (15 gr.) que nous traitons en milieu nitrobenzénique (150 cc.) avec la para-toluènesulfamide (15 gr.) du carbonate de potassium (25 gr.) en présence de poudre de cuivre métallique ($0^{gr},1$-$0^{gr},3$). En chauffant ce mélange 6 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux dans un bain d'huile, il se forme l'anthraquinone-ditoluènesulfimide-1.3. La masse, primitivement orangée, dégage, au fur et à mesure que l'on monte avec la température, de l'acide carbonique et passe au rouge. Elle donne lieu facilement à une forte mousse, surtout si les produits mis en œuvre ne sont pas exempts d'eau. Après refroidissement, on chasse le nitrobenzène à la vapeur d'eau. Le résidu brun est extrait au bouillon avec l'acide acétique cristallisable. L'extraction est lente et donne au début des produits moins purs du P. F. 200°. Les extractions suivantes donnent un produit brun olive fusible à 245°, se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, à froid, en orangé rouge. Cette dissolution dans l'acide de 96 0/0 devient verte lorsqu'on la chauffe pendant 1 heure au bain-marie. Il y a eu hydrolyse. En versant dans l'eau et en neutralisant l'acide par l'ammoniaque, on sépare la diaminoanthraquinone-1.3 sous forme de flocons rouge brique. Purifiée par recristallisation dans le nitrobenzène, elle se présente à l'état

de cristaux rouges avec reflet noir fusibles à 290°. Elle est facilement soluble dans la pyridine, très peu soluble à froid dans les autres solvants organiques, tels que le nitrobenzène, l'anisol et presqu'insoluble dans l'alcool et l'éther. La solution dans l'acide sulfurique est verte. Elle est précipitée par l'eau en donnant des flocons rouges.

Analyse. — Subst., 0gr,0752; volume d'azote : 8 cc.; $t = 20°$; $p = 745$ mm.; soit N 0/0, 11.85. — Calculé pour $C^{14}H^{10}O^2N^2$: N 0/0, 11.77.

La diaminoanthraquinone-1.6. — On l'obtient en partant de la 1-nitro-6-sulfoanthraquinone en la soumettant à l'action de l'ammoniaque sous pression. On chauffe 10 gr. de la nitrosulfoanthraquinone en question, 70 cc. d'ammoniaque à 25 0/0 et 15 gr. de chlorure de baryum (1) dans un autoclave en fer pendant 30 heures au bain d'huile à 230°. Après refroidissement on filtre, lave le résidu à l'eau chaude et sèche. Ce produit est extrait au nitrobenzène à ébullition. La concentration de ces extraits, donne au refroidissement de belles paillettes rouges que l'on purifie par recristallisation dans l'anisol. La 1.6-diaminoanthraquinone est fusible à 292°. Elle est peu soluble à froid dans les solvants organiques habituels, par contre facilement soluble à chaud dans le nitrobenzène et dans l'anisol. L'acide sulfurique à 96 0/0 donne des dissolutions vertes qui précipitent par l'eau en laissant déposer des flocons rouges.

En ajoutant à la solution diluée dans les acides minéraux du nitrite de soude, il y a diazotation. La solution du diazo se décompose à chaud en formant la dioxyanthraquinone-1.6.

Analyse. — Subst., 0gr,0837; volume d'azote : 8 cc.; $t = 20°$; $p = 737$ mm.; soit N 0/0, 11.98. — Calculé pour $C^{14}H^{10}O^2N^2$: N 0/0, 11.77.

En chauffant 1 gr. de diaminoanthraquinone-1.6 avec 5 gr. d'anhydride de l'acide acétique et 5 gr. d'acide acétique cristallisable, on obtient la *diacétyldiaminoanthraquinone-1.6*, formant des cristaux jaunes fusibles à 295°, solubles à froid dans l'acide sulfurique 96 0/0 avec une coloration jaune. Celle-ci passe à chaud au vert par suite de l'hydrolyse en 1.6-diaminoanthraquinone et acide acétique.

La diaminoanthraquinone-1.7. — Elle prend naissance dans les mêmes conditions que son isomère-1.6, en partant du dérivé nitrosulfonique correspondant que l'on chauffe avec de l'ammo-

(1) La présence de chlorure de baryum augmente les rendements.

niaque concentrée à 230°. Cette diamine forme des aiguilles rouges, fusibles à 290°, peu solubles à froid dans les solvants organiques courants. Elle se dissout par contre facilement à chaud dans le nitrobenzène et dans l'anisol qui permettent sa recristallisation et purification. L'acide sulfurique de 96 0/0 donne une solution colorée en jaune-vert. L'identification a eu lieu par la décomposition du diazo à chaud qui mène à la 1.7-dioxyanthraquinone.

Analyse. — Subst., 0gr,0996; volume d'azote : 10cc,7; $t = 20°$; $p = 737$ mm.; soit N 0/0, 11.9. — Calculé pour $C^{14}H^{10}O^2N^2$: N 0/0, 11.77.

Par l'action de l'anhydride acétique sur la 1.7-diaminoanthraquinone, on obtient son dérivé diacétylé constituant des cristaux jaunes, fusibles à 283° et se dissolvant en jaune dans l'acide sulfurique 96 0/0.

Analyse (microanalytique). — Subst., 11mgr,63; volume d'azote : 0cc,9; $t = 20°$; $p = 744$ mm.; soit N 0/0, 8.6. — Calculé pour $C^{18}H^{14}O^4N^2$: N 0/0, 8.7.

Phénylimidazolanthraquinones et dibenzoyldiaminoanthraquinones.

La 1.2-phénylimidazolanthraquinone. — On l'obtient sous forme de belles paillettes jaune-or qui se séparent, à froid, du produit de réaction, quand on traite en milieu nitrobenzénique (50 gr.), la 1.2-diaminoanthraquinone (5 gr.) avec du chlorure de benzoyle (20 gr.), pendant 1 heure au bouillon, en chauffant dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux.

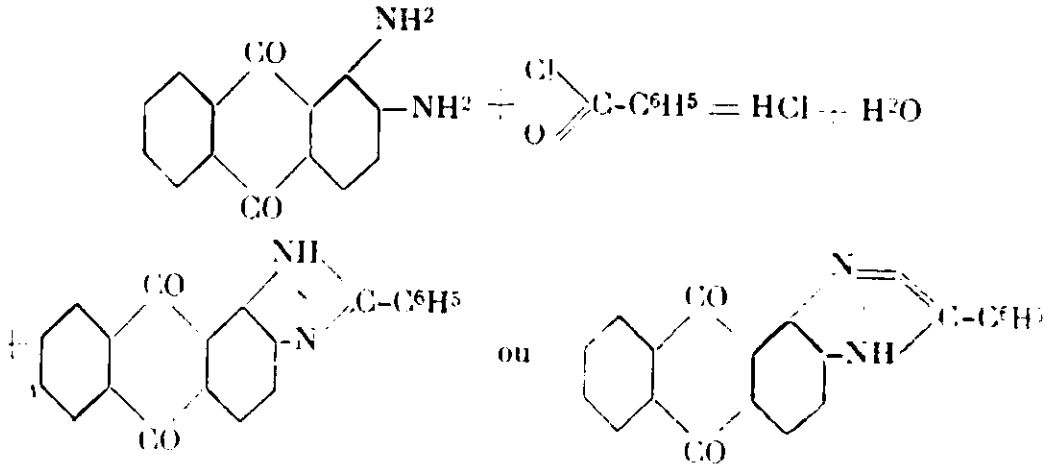
La purification se fait par recristallisation dans le nitrobenzène; le produit est alors fusible à 235°. Les différents solvants organiques habituels ne le dissolvent guère à froid; il en est de même pour les alcools inférieurs et l'éther à chaud.

Le nitrobenzène, l'anisol et la pyridine, par contre, constituent, à température élevée, des dissolvants parfaits. Les solutions qui en résultent sont colorées en jaune.

Le composé se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré (96 0/0) avec une coloration orangé-jaune. Cette solution sulfurique peut être chauffée impunément, car en ajoutant de l'eau, on précipite le produit initial sous forme de flocons jaune d'or.

Cette inertie vis-à-vis de l'acide sulfurique ainsi qu'une passivité complète dans le traitement avec la soude caustique (50 0/0) à chaud, démontrent la résistance qu'oppose le composé synthétisé à toute action hydrolysante. Il ne peut, par conséquent, s'agir d'un simple dérivé benzoylé. La benzoylation en milieu de nitro-

benzène s'effectue, sans aucun doute, d'après l'équation suivante :



L'analyse confirme cette supposition.

Analyse. — Subst., 0gr,1506; 0gr,04282 CO^2; 0gr,0489 H^2O; soit C 0/0, 77.56; H 0/0, 3.64. — Calculé pour $C^{21}H^{12}O^2N^2$: C 0/0, 77.70; H 0/0, 3.70. — Le dosage d'azote donna 8.75 0/0. — Calculé pour $C^{21}H^{12}O^2N^2$: N 0/0, 8.64.

La 1.2-dibenzoyldiaminoanthraquinone. — En traitant la 1.2-diaminoanthraquinone avec du chlorure de benzoyle en excès, en solution de diméthylaniline, qui absorbe l'acide chlorhydrique formé, on obtient un composé différent du précédent. Il se forme alors la 1.2-dibenzoyldiaminoanthraquinone.

On chauffe 2 gr. de la diamine avec 10 gr. de chlorure de benzoyle et 20 gr. de diméthylaniline pendant une heure au réfrigérant à reflux. La solution primitivement rouge passe au jaune. Après refroidissement, on précipite le produit de réaction, par l'addition de 2 volumes de benzène, filtre, lave à l'éther et cristallise de l'anisol. Le produit benzoylé constitue de magnifiques aiguilles orangées, fusibles à 355°.

Il est peu soluble à froid dans les solvants organiques habituels, et se dissout facilement à chaud dans l'anisol, le nitrobenzène et la pyridine. Ces solutions sont jaunes. L'acide sulfurique concentré (96 0/0) donne à froid des solutions colorées en rouge qui, additionnées d'eau, laissent déposer des flocons jaunes du composé dibenzoylé inaltéré. En chauffant la solution sulfurique rouge, elle vire au vert, rouge, rose et enfin olive. Elle constitue alors la solution du sulfate de la 1.2-diaminoanthraquinone qui diluée avec de l'eau ammoniacale se trouble par suite de la précipitation de la diamine en flocons rouge violacé, alors que le benzoate d'ammonium reste dissout.

Il est intéressant de constater que l'acide sulfurique ne permet pas, dans ces conditions, de passer de la 1.2-dibenzoyldiaminoanthraquinone au phénylimidazol correspondant, et qu'il donne

lieu à une hydrolyse. Cette constatation ne concorde pas avec la description du brevet alld. 238981 (*loc. cit.*).

Il ne nous a pas été possible de former une cuve avec ce dérivé dibenzoylé.

Analyse. — Subst. 0gr,1169; H^2O, 0gr,0421; CO^2, 0gr,3208; soit C, 0/0 74.9; H, 0/0 4.0. — Calculé pour $C^{28}H^{16}O^4N^2$: C, 0/0 75.3; H, 0/0 4.05.

La 1.3-dibenzoyldiaminoanthraquinone. — On chauffe 1 partie de 1.3-diaminoanthraquinone avec 8 parties de chlorure de benzoyle pendant une heure au réfrigérant à reflux. La 1.3-dibenzoyldiaminoanthraquinone cristallise à froid. Elle constitue des cristaux jaune-brun, fusibles à 300°. Peu soluble à froid dans les solvants organiques, elle se dissout, par contre, facilement à chaud dans l'anisol, nitrobenzène, pyridine, etc. Ces solutions sont jaunes. Elle se dissout en orangé dans l'acide sulfurique froid, et peut en être précipitée sous forme de flocons jaune clair. L'acide sulfurique à chaud produit une hydrolyse en donnant lieu à une coloration verte due à la formation de 1.3-diaminoanthraquinone.

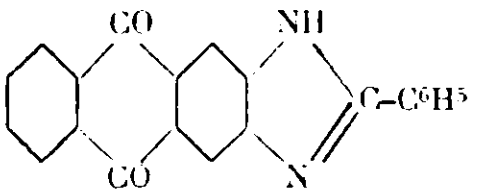
La 1.3-dibenzoyldiaminoanthraquinone se dissout dans une solution alcaline d'hydrosulfite de soude en donnant une cuve violette. Le coton s'y teint avec la même nuance pour passer à un jaune clair par suite d'oxydation.

Analyse. — Subst., 0gr,0810; volume d'azote 4cc,8. T = 20°; P = 744 mm.; soit N, 0/0 6.6. — Calculé pour $C^{28}H^{16}O^4N^2$: N 0/0, 6.27.

La 2.3-phénylimidazolanthraquinone. — On l'obtient, comme son isomère substitué en 1.2, en traitant la 2.3-diaminoanthraquinone (4 gr.) en milieu nitrobenzénique (25 gr.) avec du chlorure de benzoyle (20 gr.). Il suffit de chauffer ce mélange, pendant une heure, à l'ébullition, pour que le produit de réaction laisse déposer à froid de belles aiguilles jaune d'or. On filtre, lave à l'alcool, sèche et recristallise dans le nitrobenzène; P. F. au delà de 360°.

La solubilité dans les différents solvants organiques est tout à fait analogue à celle de la 1.2-phénylimidazolanthraquinone.

L'acide sulturique concentré donne des solutions orangées qui ne s'altèrent pas à température élevée. En y ajoutant de l'eau, le produit initial y est précipité sous forme de flocons jaune clair. Les alcalis caustiques à froid et à chaud sont sans action. Il s'agit donc bien d'un composé imidazolique :



Analyse. — Subst., 0gr,1695 ; volume d'azote 13cc,1. T = 20° ; P = 742 mm. ; soit N, 0/0 8.5. — Calculé pour $C^{21}H^{12}O^4N^2$: N 0/0, 8.64.

La 2-3-dibenzoyldiaminoanthraquinone. — Elle se forme à côté de la 2.3-phénylimidazolanthraquinone en benzoylant, en milieu de diméthylaniline (25 gr.,) comme solvant, 4 gr. de diamine avec 20 gr. de chlorure de benzoyle. Le tout est chauffé une heure au reflux, puis refroidi, afin de pouvoir ajouter 10 volumes d'éther. Il y a précipitation du produit de réaction que l'on filtre après 48 h. On le sèche et le recristallise dans l'anisol. Les cristaux qui se séparent sont constitués par de la 2.3-phénylimidazolanthraquinone. En concentrant après filtration les eaux-mères anisoliques, l'on peut isoler un composé orangé qui, purifié par cristallisation, dans le nitrobenzène ou anisol, fournit des cristaux orangés fusibles à 315°.

Il s'agit de la 2.3-dibenzoyldiaminoanthraquinone qui se comporte vis-à-vis des solvants organiques comme ses isomères 1.2 et 1.3.

L'acide sulfurique concentré (96 0/0) à froid la dissout avec une coloration jaune clair. A chaud, cette coloration vire d'abord à l'orangé rouge, puis au jaune-olive correspondant à la couleur de la solution sulfurique de la 2.3-diaminoanthraquinone. Par addition d'eau et neutralisation de l'acide par l'ammoniaque, on précipite la 2.3-diaminoanthraquinone en flocons rouges, tandis que la solution sulfurique froide de la 2.3-dibenzoyldiaminoanthraquinone, additionnée d'eau, laisse déposer des flocons jaune clair.

Il est intéressant de constater qu'en essayant de remplacer la diméthylaniline par la pyridine, l'on n'obtient que le dérivé imidazolique.

Il ne nous a pas été possible de former une cuve avec ce composé dibenzoylé.

Analyse. — Subst., 0gr,1400 ; volume d'azote 7cc,7. T = 17° ; P = 744 mm. ; soit 0/0, 6.1. — Calculé pour $C^{28}H^{16}O^4N^2$: N 0/0, 6.27.

La 1.6-dibenzoyldiaminoanthraquinone. — 10 gr. de 1.6-diaminoanthraquinone, 70 gr. de pyridine et 35 gr. de chlorure de benzoyle sont placés dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux et chauffés à l'ébullition pendant une heure. En chassant par distillation la majeure partie de pyridine, en éliminant le reste par un acide dilué et en enlevant l'acide benzoïque formé par décomposition du chlorure de benzoyle, au moyen de l'ammoniaque, on obtient la 1.6-dibenzoyldiaminoanthraquinone. On la purifie par cristallisation dans l'anisol et on obtient finalement des cristaux orangés fusibles à 275°. La solubilité dans les sol-

vants organiques est analogue à celle des isomères décrits précédemment.

La dissolution froide dans l'acide sulfurique concentré (96 0/0) prend une coloration rouge. L'eau y précipite des flocons jaunes. En chauffant la solution sulfurique, il y a hydrolyse. La coloration passe au vert, et en diluant avec l'eau ammoniacale, on précipite la 1.6-diaminoanthraquinone sous forme de flocons rouges.

La 1.6-dibenzoyldiaminoanthraquinone forme avec une solution alcaline d'hydrosulfite de soude une cuve rouge dans laquelle le coton prend après oxydation une teinte jaune orangé.

Analyse. — Subst., 0gr,0770; volume d'azote 4cc,4. T = 20°; P = 744 mm.; soit N 0/0, 6,4. — Calculé pour $C^{28}H^{18}O^4N^2$: N 0/0, 6.27.

La 1.7-dibenzoyldiaminoanthraquinone. — On l'obtient exactement dans les mêmes conditions que celles décrites pour l'isomère 1.6. On peut évidemment remplacer la pyridine par le nitrobenzène. En opérant en solution nitrobenzénique, le dérivé dibenzoylé se sépare à froid en beaux cristaux jaune-olive, fusibles à 325°.

L'acide sulfurique concentré (96 0/0) donne à froid une solution orangée qui laisse déposer, après addition d'eau, la 1.7-dibenzoyldiaminoanthraquinone sous forme de flocons jaune clair. A chaud, il y a hydrolyse, et l'on peut identifier la diamine ainsi que l'acide benzoïque.

La solubilité dans les solvants indifférents correspond à celle des isomères déjà décrits.

La cuve obtenue au moyen d'hydrosulfite est rouge et teint le coton comme l'isomère 1.6.

Dosage microanalytique. — Subst., 14mg,16; volume d'azote 0cc,83. T = 20°; P = 745 mm.; soit N 0/0, 6.5. — Calculé pour $C^{28}H^{18}O^4N^2$: N 0/0, 6.27.

La 2.6-dibenzoyldiaminoanthraquinone. — Elle cristallise, à froid, en belles paillettes jaunâtres du mélange 10 gr. 2.6-diaminoanthraquinone, 35 gr. chlorure de benzoyle et 70 gr. de diméthylaniline qui a été chauffé 1 h. au bouillon, dans un petit ballon muni de réfrigérant. Par recristallisation dans le nitrobenzène, on l'obtient à l'état pur et fusible à 300°.

Sa solubilité dans les solvants organiques est analogue à celle des autres isomères. Elle se dissout en jaune dans l'acide sulfurique concentré à froid et y précipite par une addition d'eau, sous forme de flocons presqu'incolores. La solution sulfurique chauffée, vire à l'olive et donne diluée avec l'eau et l'ammoniaque un précipité de 2.6-diaminoanthraquinone.

La 2.6-dibenzoyldiaminoanthraquinone forme une cuve rouge,

dans laquelle le coton prend après oxydation une nuance tout à fait insignifiante.

Analyse. — Subst., 0gr,1127; H^2O, 0gr,041; CO^2, 0gr,3157; soit H 0/0, 4.08. C 0/0, 74,85. — Calculé pour $C^{28}H^{16}O^4N^2$: H 0/0 4.04; C 0/0, 75.34. — Subst., 0gr,1032; volume d'azote 5cc,7. T = 17°,2; P = 746 mm.; soit N 0/0, 6.30. — Calculé pour $C^{28}H^{16}O^4N^2$: N 0/0, 6.27.

La 2.7-dibenzoyldiaminoanthraquinone. — La 2.7-diaminoanthraquinone se transforme aisément en dérivé dibenzoylé, par l'action du chlorure de benzoyle en solution pyridinique ou de nitrobenzène, dans les conditions indiquées précédemment. Recristallisé dans l'anisol ou dans le nitrobenzène, on l'obtient pur sous forme de cristaux jaunâtres fusibles à 300°.

Vis-à-vis des divers agents dissolvants, la 2.7-dibenzoyldiaminoanthraquinone se comporte comme les isomères déjà décrits.

La solution sulfurique froide est jaune orangé. Elle précipite avec l'eau et donne des flocons presqu'incolores. La solution sulfurique chauffée vire à l'olive par suite d'hydrolyse en acide benzoïque et 2.7-diaminoanthraquinone.

La cuve de ce composé dibenzoylé est rouge et teint le coton comme l'isomère 2.6.

Analyse. — Subst., 0gr,1195; volume d'azote 7 cc. T = 20°; P = 742 mm.; soit N 0/0, 6.5. — Calculé pour $C^{28}H^{16}O^4N^2$: N 0/0, 6.27.

Ainsi que nous l'avons exposé, en détail, dans une note communiquée au Congrès de la Société de chimie industrielle (1), les résultats des expériences tinctoriales comparatives mettent en évidence que, parmi ces dibenzoyldiaminoanthraquinones, seuls les dérivés substitués :

1° En 1.4 (identique avec le rouge Algol SG);

2° En 1.5 (correspondant au jaune Algol R);

3° En 1.8, sont de puissants colorants. Tous les autres isomères donnent des teintures dont l'intensité de nuance est inférieure.

La coloration devient particulièrement insignifiante quand les deux radicaux $NHCOC^6H^5$ se trouvent dans des positions β (en méta par rapport au radical cétonique) de la molécule anthraquinonique.

L'affinité tinctoriale des différents isomères est, par contre, invariable et indépendante de la coloration finale présentée par le coton teint.

(Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse).

(1) Octobre 1921, Paris.

LES
RÉACTIFS BIOLOGIQUES EN CHIMIE

Application à la préparation de quelques substances organiques

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 11 Novembre 1921

Par M. M. JAVILLIER

Nous utilisons dans nos laboratoires toute une série de réactifs au moyen desquels nous modifions la matière soumise à nos investigations, de façon à obtenir de nouvelles substances, élucider des constitutions, établir des affinités et des propriétés. Mais cette chimie n'est point toute la chimie. Chez les êtres vivants, entre en jeu toute une autre chimie, où les analyses et les synthèses s'effectuent, sinon suivant des lois différentes, du moins suivant des méthodes différentes de celles que nous mettons habituellement en œuvre. La cellule vivante oxyde et réduit, dédouble et condense, fait des éthérifications et des saponifications, fabrique des alcools, des aldéhydes et des amides, construit des composés hétérocycliques et des composés organométalliques compliqués, et tout cela sans recourir aux moyens qui sont généralement les nôtres.

Je veux essayer de montrer, en m'étendant, à titre d'exemples, sur quelques faits récents, quel concours la chimie des êtres vivants peut apporter à la chimie générale.

Et d'abord quels sont les « réactifs biologiques » auxquels le chimiste peut recourir? Toutes les réactions qui se passent dans la cellule vivante paraissent conditionnées par des catalyseurs particuliers que l'on appelle des diastases. De celles-ci, nous n'avons obtenu jusqu'ici aucune à l'état de pureté. Mais il n'est pas indispensable, pour le but que nous visons ici, de les utiliser en cet état. Il suffit que nous sachions préparer, à partir des orga-

nismes appropriés, des sucs, ou des liquides d'extraction, ou des précipités qui jouissent, à un haut degré, des propriétés que nous rapportons à l'invertine, à la pepsine, à l'amylase, etc. Ces sucs, solutions ou précipités diastasiques constituent une première série de réactifs biologiques.

Mais, dans bien des cas, il est inutile d'extraire les diastases, même impures, des milieux physiologiques qui les contiennent. Ce sont les organismes eux-mêmes que nous pouvons faire intervenir ; les nombreuses races de levures, des moisissures comme des Aspergillus ou des Penicillium, des microbes comme les ferments lactiques ou la bactérie du sorbose, constituent pour le chimiste des réactifs biologiques importants.

Enfin on a parfois recours à des organismes préalablement tués par une méthode respectant, dans une aussi large mesure que possible, leurs diastases. C'est ainsi que l'on emploie de la levure de bière tuée par un traitement convenable à l'acétone et à l'éther. Mais, qu'il s'agisse de liquides d'extraction, d'organismes vivants ou d'organismes rendus incapables de développement et de reproduction, ce sont toujours les diastases qui sont, en fin de compte, les agents des transformations qui vont maintenant nous occuper.

Les chimistes peuvent utiliser les réactifs biologiques ainsi définis dans trois séries de circonstances : 1° pour la préparation de certains composés chimiques; 2° pour l'étude de la constitution de corps tels que polyoses, sucres, glucosides, composés phénoliques, matières protéiques, etc.; 3° pour la recherche qualitative ou le dosage de diverses substances. Ce sont là trois points de vue, qui ne sont pas foncièrement différents, qui se tiennent au contraire de très près. Nous envisagerons aujourd'hui le premier, réservant les autres, si des sujets de cet ordre intéressent la Société, pour d'autres causeries.

Bien qu'il ne soit pas aisé de classer selon un principe simple les actions chimiques que nous demandons aux organismes ou à leurs diastases de réaliser en vue de la production de composés qui sont très divers, nous pouvons le faire, en gros, de la façon suivante.

a) Parfois il s'agit de réaliser des phénomènes de dédoublement ou de dégradation par simple fixation d'eau sur la matière première. Ici interviennent des diastases hydrolytiques. C'est le cas, par exemple, lorsque l'on prépare les acides gras et la glycérine — c'est une méthode que l'on a appliquée industriellement — par saponification des graisses au moyen du cytoplasma de la graine

de ricin, qui renferme une diastase lipolytique bien étudiée par M. Nicloux. C'est le cas encore lorsque l'on prépare le maltose par saccharification d'un empois de fécule au moyen d'un macéré de malt, c'est-à-dire au moyen de l'amylase.

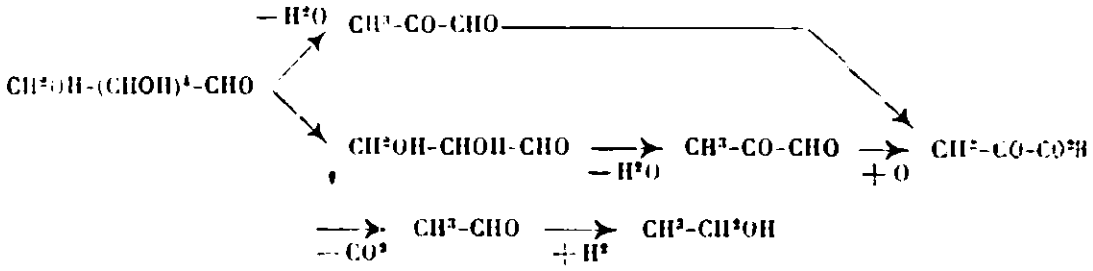
b) Dans d'autres cas ce sont des processus d'oxydation que nous mettons à profit.

Un exemple particulièrement remarquable en a été fourni par M. G. Bertrand avec la bactérie du sorbose. Vous savez que cet organisme (Bacterium xylinum de Brown) est une bactérie acétifiante qui oxyde la sorbite en fournissant le sucre cétonique correspondant, le sorbose. La bactérie permet de préparer, en se plaçant dans des conditions de culture appropriées, avec une remarquable sûreté et des rendements satisfaisants, la dioxyacétone par oxydation de la glycérine, l'érythrulose par oxydation de l'érythrite, le fructose par oxydation de la mannite, le perséulose par oxydation de la perséite, le volémulose par oxydation de la volémite. Elle s'est révélée comme un réactif d'autant meilleur, d'autant plus sûr qu'elle n'oxyde pas indifféremment tous les polyols mais ceux qui répondent, comme nous le rappellerons tout à l'heure, à une certaine constitution. Elle oxyde aussi des sucres aldéhydiques et permet de préparer, mais ceci nous intéresse moins directement, des acides comme l'acide gluconique, l'acide galactonique, l'acide oxygluconique, etc.

c) Une troisième série de processus biochimiques applicables dans nos laboratoires, comporte des phénomènes de condensation, des phénomènes synthétiques. Que les phénomènes synthétiques qui se passent dans la cellule vivante et engendrent hydrates de carbone, graisses, albumines spécifiques des tissus, soient sous la dépendance de catalyseurs physiologiques particuliers, c'est ce qu'il était permis de penser *a priori*, mais, depuis la découverte de l'amylase du malt par Payen et Persoz en 1832, jusque vers 1898, on n'avait jamais relevé à l'actif des diastases, de phénomènes nettement synthétiques. Croft-Hill ouvre la voie, en 1898, en tentant la synthèse du maltose à partir du glucose, au moyen de la maltase, et en obtenant, sinon le maltose, du moins l'isomaltose. Kastle et Lewenhart (1900), Emmerling (1901), M. Hanriot (1901), Fischer et Amstrong (1902) apportent à l'étude de la question une contribution que je ne puis ici que mentionner et M. Pottevin, de 1903 à 1906, établit péremptoirement la réalité de synthèses par voie diastasique en préparant la mono-oléine et la trioléine par action du tissu pancréatique sur le mélange glycérine-acide oléique. En 1912, Bourquelot, en collaboration avec M. Bridel, obtient par

l'action de l'émulsine d'amandes sur le glucose en solution dans l'alcool éthylique, l'éthylglucoside β, c'est-à-dire le glucoside éthylique correspondant à la forme β du glucose. Cet important travail est le début de recherches bien connues qui devaient conduire Bourquelot et ses collaborateurs à la préparation synthétique de nombreux glucosides de la série α et de la série β, à celle de galactosides α et β, à celles de divers bioses, etc.

d) Enfin l'on peut grouper ensemble toutes les circonstances où l'action biochimique mise en œuvre entraine non une simple hydrolyse, non une simple oxydation, non une condensation avec perte d'eau, mais un remaniement plus ou moins profond de la molécule initiale, nécessitant généralement l'intervention de plusieurs processus diastasiques. Lorsque, par exemple, du glucose est transformé en alcool et anhydride carbonique par la levure sous l'action de la zymase, la réaction est autrement compliquée que ne l'indique la formule de Gay-Lussac $C^6H^{12}O^6 = 2C^2H^6O + 2CO^2$. En fait, il s'agit d'une dégradation progressive de la molécule sucrée, dégradation que résume le schéma mis sous vos yeux :



et pour laquelle il faut admettre l'intervention de toute une série d'agents diastasiques. On peut dire que la zymase, eu tant que diastase unique et spécifique de la fermentation alcoolique, n'existe pas.

Il y a plus d'une circonstance où nous mettons à profit ces phénomènes biochimiques compliqués, en vue de l'obtention de certains composés chimiques. La production de l'alcool par fermentation est l'exemple le plus ancien, mais il en est d'autres, p. ex. la préparation par voie biochimique de l'acide lactique, de l'acide pyruvique, de l'acide butyrique, de l'acide citrique, de certains alcools supérieurs, de sucres et acides aminés actifs, etc.

C'est à ce groupe de réactions complexes que se rattachent la production de la glycérine et celle de l'acétone par fermentation. Les préparations biochimiques de ces corps possèdent encore un assez grand intérêt d'actualité pour que je développe particulièrement ces deux exemples.

Pasteur (1) le premier a montré que, dans toute fermentation alcoolique, on trouve une petite quantité de glycérine. La production moyenne est de 2,5 à 3,6 0/0 du sucre consommé; exceptionnellement elle a pu s'élever avec certaines levures à 5, à 6 ou 7 0/0. Or, en 1915, Connstein et Ludecke (2) ont observé que l'addition, en quantité suffisante dans les liquides en fermentation, d'un sulfite (sulfite de sodium, remplacé plus tard par le sulfite de calcium) détermine une augmentation considérable de la proportion de glycérine. Déjà, par des observations de J.-B. Dumas (3) rappelées à juste titre par MM. Fernbach et Schœn (4) dans une revue récente, l'on savait que le sulfite de sodium introduit dans une fermentation fournit une liqueur contenant de l'aldéhyde. En 1915, Mueller-Thurgau et Osterwalder (5) avaient vu que du bisulfite de potassium ajouté à des solutions sucrées ou à des moûts en fermentation fixe de l'aldéhyde acétique à l'état de combinaison bisulfitique. Or, cette accumulation d'aldéhyde est corrélative d'une diminution du rendement en alcool et d'une augmentation considérable de la production de glycérine, la proportion de ce dernier corps étant d'autant plus élevée que la quantité de sulfite l'est elle-même davantage. Alors que dans une fermentation sans sulfite il se fait une quantité de glycérine correspondant à 3 0/0 du sucre consommé il s'en fait jusqu'à 36,7 0/0 en présence de sulfite dans une expérience de Connstein et Lüdecke où la dose de sulfite est le double de celle du sucre. D'où vient cette glycérine?

D'après le schéma de la dégradation du sucre que nous avons rappelé, et qui parait pour l'instant d'accord avec les faits, l'acétaldéhyde constitue un terme intermédiaire de cette dégradation. Dans le milieu sulfité l'action réductrice de la levure ne pouvant plus se porter sur l'acétaldéhyde, emprisonné sous forme de combinaison sulfitique, se porte sur un autre corps, sur le méthyl-

(1) L. Pasteur, Production de glycérine dans la fermentation alcoolique, *C. R.*, 1858, t. **46**, 857 et Mémoire sur la fermentation alcoolique, *Ann. Chim. Phys.* (III), 1860, t. **58**, p. 323.

(2) Connstein et Lüdecke, Glycerin-Gewinnung durch Gärung, *Ber.*, 1919, t. **52**, p. 1385.

(3) J.-B. Dumas, Recherches sur la fermentation alcoolique, *Ann. Chim. Phys.* (V), 1874, t. **3**, p. 57.

(4) A. Fernbach et M. Schœn, Le rôle de l'aldehyde dans la fermentation alcoolique, *Bull. Inst. Pasteur*, 1920, t. **18**, p. 385.

(5) H. Mueller-Thurgau et A. Osterwalder, *Landw. Jahrb. d. Schweiz*, 1915, t. **29**, p. 40.

glyoxal, qui, par hydrogénation et hydratation, peut en effet fournir la glycérine :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CHO \xrightarrow{+3H+H^2O} CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$$

Il y a donc corrélation entre la fixation de l'aldéhyde et la production de la glycérine. En conduisant la fermentation en présence de quantités élevées de sulfite, Neuberg et Mlle Reinfurth (1) constatent effectivement que pour une molécule d'aldéhyde formée, il y a production d'une molécule de glycérine. La formule de la fermentation en milieu sulfité est alors la suivante :

$$C^6H^{12}O^6 + SO^3Na^2 + H^2O = C^3H^8O^3 + CH^3\text{-}CH\begin{cases}OH\\OSO^2Na\end{cases} + NaHCO^3$$

Cette formule montre qu'à une molécule de sucre devrait correspondre une molécule de glycérine, c'est-à-dire que le rendement en glycérine devrait être de 50 0/0 de celui du sucre consommé. Mais en réalité, en raison de la dissociation de la combinaison sulfitique, une fermentation normale se superpose à la fermentation modifiée et les rendements s'abaissent à 36 0/0 dans les meilleures expériences de laboratoire et à un chiffre inférieur dans les opérations industrielles. Ces rendements ont été suffisants pour permettre à l'Allemagne, privée de matières grasses pendant la guerre, de produire par cette voie jusqu'à 1000 tonnes de glycérine par mois.

La sulfitation des moûts n'est d'ailleurs pas indispensable à la surproduction de glycérine. La seule alcalinisation par un carbonate alcalin ou un phosphate tribasique suffit à provoquer l'augmentation du rendement en glycérine.

Comme le rappellent MM. Fernbach et Schœn, Pasteur avait observé qu'en milieu neutre, la fermentation alcoolique est « incomparablement plus prompte » qu'en milieu acide et J.-B. Dumas avait pu réaliser des fermentations dans des milieux alcalinisés. Connstein et Lüdecke, au début des recherches qui ont abouti à la méthode au sulfite, avaient expérimenté l'alcalinisation des liquides en fermentation et observé la surproduction de glycérine, mais ils n'avaient pas retenu ce procédé parce que, dans la pratique, il est difficile d'assurer, en milieu alcalin, la

(1) C. Neuberg et Mlle E. Reinfürth, Natürliche und erzwungene Glycerinbildung bei der alkoholischer Gärung, *Biochem. Zeit.*, 1918, t. 92, p. 234.

pureté des cultures. Au point de vue théorique, la question a été surtout étudiée par Neuberg et ses collaborateurs.

Neuberg et Färber (1), dans un travail publié en 1917, constatent que la zymase du suc de levure continue à fonctionner dans un milieu sucré alcalinisé. Mais la fermentation sans cellules de levures en milieu alcalin se trouve modifiée dans sa marche; il se fait moins d'anhydride carbonique et d'alcool, plus d'aldéhyde, beaucoup plus de glycérine et, dans quelques cas, un nouveau produit de fermentation, le triméthylèneglycol; mais celui-ci n'est qu'un produit secondaire provenant de la glycérine et dû à l'intervention de bactéries. Les mêmes faits s'observent dans la fermentation par la levure, de sorte que, avec Neuberg et Hirsch (2), on peut écrire que les choses se passent ici comme dans la fermentation en milieu sulfité :

$$C^6H^{12}O^6 = C^3H^8O^3 + CH^3COH + CO^2$$

Mais l'expérience montre une différence fondamentale : l'aldéhyde, au lieu de croître avec le temps, diminue et il se forme de l'acide acétique. Neuberg et Hirsch (3) interprètent le fait en disant qu'ici l'aldéhyde, qui n'est pas immobilisé comme dans la fermentation au sulfite, subit une réaction analogue à la réaction de Cannizaro et donne des proportions équimoléculaires d'alcool et d'acide acétique, de sorte que la formule de la fermentation en milieu alcalin devient :

$$2C^6H^{12}O^6 = 2C^3H^8O^3 + CH^3CH^2OH + CH^3CO^2H + 2CO^2$$

Théoriquement on devrait obtenir en glycérine 50 0/0 de la quantité de sucre fermenté, mais, une fermentation normale se superposant à cette fermentation modifiée, on n'obtient guère en glycérine plus de 25 0/0 du sucre engagé.

Au point de vue pratique la fermentation du sucre en milieu alcalin a été étudiée aux États-Unis en 1917 par Eoff, Linder

(1) C. Neuberg et E. Färber, Über den Verlauf der alkoholischen Garüng bei alkalischer Reaktion. — I. Zellfreie Gärung in alkalischen Lösungen, *Bioch. Zeit.*, 1917, t. **78**, p. 238.

(2) C. Neuberg et J. Hirsch, Über den Verlauf der alkoholischen Gärung bei alkalischer Reaktion. — II. Gärung mit lebender Hefe in alkalischen Lösungen, *Bioch. Zeit.*, 1919, t. **96**, p. 175.

(3) C. Neuberg et J. Hirsch, Wirkungsweise der Abfangmethode bei der Acetaldehyd-glycerin-Spaltung des Zuckers. Die Korrelation von Acetaldehyd und Glycerin innerhalb der gesamten Gärführung der zeitliche Verlauf dieser Vergärungsform und ihre gewöhnlichen Beziehungen zur alkoholischen Gärung, *Bioch. Zeit.*, 1919, t. **98**, p. 141.

et Beyer (1). Ces auteurs, dans leur mémoire de 1919, précisent les conditions de la fermentation alcaline, ils utilisent Saccharomyces ellipsoïdeus var. Steinberg ou var. California. Ils alcalinisent avec le carbonate de Na que l'on doit ajouter après le départ de la fermentation et par petites fractions jusqu'à ce que le milieu en renferme environ 5 0/0. On ajoute un peu de chlorure d'ammonium qui paraît favoriser la production de glycérine. On fait travailler la levure à 30-32° dans un moût renfermant de 17gr,5 à 20 gr. de sucre 0/0. Dans ces conditions la production de glycérine atteint de 20 à 25 0/0 du sucre fermenté. Je n'insiste pas sur les détails pratiques de l'extraction de la glycérine.

Ainsi la fermentation du sucre par la levure, dont nous ne tirions guère parti jusqu'ici que pour la production de l'alcool éthylique, a pu se plier à des besoins nouveaux et produire des quantités importantes de glycérine.

Un exemple du même ordre est relatif à la production par voie biochimique de l'alcool butylique et de l'acétone.

En 1910 1912, M. Fernbach a isolé du sol et des eaux plusieurs microorganismes — ce sont des bacilles appartenant au monde si peuplé des ferments butyriques — et susceptibles de donner dans des conditions de culture appropriées des quantités importantes d'alcool butylique normal et d'acétone ordinaire. La matière fermentescible est l'amidon ; on utilise l'amidon de pomme de terre ou l'amidon de maïs préalablement cuits. La température favorable à la culture des microbes acétonobutyliques est 32-34°. La culture doit se faire — point fondamental — en laissant au milieu son acidité naturelle, donc sans addition de carbonate de calcium, *a fortiori* sans alcalinisation. Dans certaines des expériences de M. Fernbach, au nom de qui il convient d'associer celui de ses collaborateurs, MM. Schœn, Kane et Strange, les quantités d'alcool butylique et d'acétone produites ont atteint, pour les corps considérés en bloc, jusqu'à 33 0/0 de l'amidon initial et même dans des expériences avec l'amidon de pomme de terre et le microbe le plus actif jusqu'à 50 0/0. Les rendements moyens, en grand, ont été de 24 kgr. par 100 kgr. de maïs à 60 0/0 d'amidon, soit 40 kgr. pour 100 kgr. d'amidon. Le rapport entre la quantité d'alcool butylique et d'acétone étant de 2/3 du premier corps pour 1/3 du second, le rendement en acétone est de 13,3 0/0 d'amidon, soit 12 0/0 du sucre dérivé de l'amidon.

(1) J. R. Eoff, W. V. Linder, G. F. Beyer, Production of glycerin from sugar by fermentation. *The J. of indust. and engineering Chemistry*, 1919, t. 11, p. 842. Voir aussi Ling (A. R.), *J. Soc. chem. Ind.*, 1919, t. 38, p. 175.

Ce n'était certes pas la première fois que des microbes capables de fournir, aux dépens de substances hydrocarbonées, de l'alcool butylique étaient rencontrés. Le ferment butyrique, observé par Pasteur en 1861, donnait, au moins dans certaines conditions expérimentales, un peu d'alcool butylique ; Bacillus butylicus de Fitz (1878), Bacillus butyricus de Botkin (1892), Bacillus orthobutylicus de Grimbert (1895), les Granulobacter de Beyerinck (1893), l'Amylobacter butylicus de Duclaux (1895), et d'autres encore (microbes de Bredeman 1909, de Buchner et Meisenheimer 1908, etc.) s'étaient montrés des ferments butyliques très actifs. L'originalité des microbes trouvés par M. Fernbach était de fournir côte à côte de l'alcool butylique et de l'acétone. Ce dernier corps n'avait guère été caractérisé avec netteté comme un produit de fermentation microbienne que par M. Kayser, par Schardinger et par Bréaudat (1).

Les ferments acétonobutyliques ont été connus grâce à une conférence faite en 1912 devant la Société anglaise de Chimie industrielle, par Perkin junior (2), au nom d'un groupe de savants qui s'occupaient de la production et de la polymérisation du butanediène et de l'isoprène en vue de la production du caoutchouc synthétique.

La production, qui apparaissait alors comme facile et économique, de l'alcool butylique par voie biologique, offrait un vif intérêt, cet alcool pouvant être facilement transformé en butanediène et celui-ci polymérisé, donnant, d'après Harries, un caoutchouc de bonne qualité.

Pendant la guerre, c'est non pour l'alcool butylique, mais pour l'acétone, que les fermentations acétonobutyliques offraient de l'intérêt. Les besoins en acétone étaient en effet considérables. Ce corps s'emploie comme gélatinisant du coton poudre au même titre que l'alcool-éther; les Anglais l'utilisent particulièrement pour la fabrication de la cordite. De plus, nous avons préparé au cours de la guerre, comme substances agressives, des acétones halogénées, chlorée, bromée, iodée et nous avons employé l'acétone comme dissolvant pour les vernis à l'acétocellulose dont on imprègne les toiles d'avions. En raison de l'insuffisance de l'acétate de calcium, dont la distillation sèche est la source habituelle de l'acétone, les

(1) M. A. Berthelot et Mlle Ossart ont récemment montré (*C. R.*, 1921, t. **173**, p. 792) que la propriété de produire de l'acétone, au moins à l'état de traces, est en réalité très répandue chez les microbes.

(2) W. H. Perkin Junr. The production and polymerisation of butadiène, isoprène, and their homologues, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1919, t. **38**, p. 273.

fermentations acétonobutyliques durent être appliquées sur une grande échelle; elles le furent en Angleterre à King'sLynn, en France à Melle, au Canada à Toronto, aux Etats-Unis et en Indo-Chine. Je ne m'attarde pas aux détails techniques que l'on trouvera dans les publications de M. Amos Gill (1) et de M. Speakman (2 et 3).

Les fermentations acétonobutyliques produisent, en dehors des deux corps qui nous intéressent, des gaz, anhydride carbonique et hydrogène, et des acides acétique et butyrique. Les acides se forment dès le début. L'acidité du moût, initialement faible, croît assez vite pour se trouver maxima 13 h. environ après l'ensemencement, elle s'abaisse ensuite pour se maintenir à peu près à la moitié de sa valeur maxima à partir de la vingtième heure. (Les fermentations duraient de 30 à 36 h. à King's Lynn). Le dégagement gazeux s'accélère petit à petit, puis très rapidement, dès que l'acidité acéto-butyrique a atteint son point le plus élevé. Il est maximum vers la vingtième heure et s'atténue ensuite rapidement. Quant à l'acétone et à l'alcool butylique, ils n'apparaissent que trois heures environ après le commencement de la fermentation, à l'état de traces, puis la quantité en augmente rapidement. Entre ces trois faits : formation des acides, dégagement des gaz, production d'acétone et d'alcool butylique, il y a évidemment certaines relations et c'est l'étude serrée de la marche de ces trois phénomènes, comme l'ont faite M. Reilly et ses collaborateurs et M. Speakman, qui doit conduire à l'explication des phénomènes intimes de la fermentation. Les points essentiels sont les suivants : acétone et alcool butylique ne commencent à se former que lorsqu'il s'est produit une quantité notable d'acides acétique et butyrique. Si l'on ajoute du CO^3Ca de façon à neutraliser les acides au fur et à mesure de leur production il ne se fait plus, ou des traces seulement, d'acétone. Si l'on ajoute de l'acide acétique dans le milieu, on augmente le rendement en acétone. M. Reilly (4)

(1) Amos Gill. The acetone fermentation process and its technical application, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1919, t. **38**, p. 273.

(2) Horace B. Speakman. The production of acetone and butylalcohol by a bacteriological Process., *J. Soc. Chem. Ind.*, 1919, t. **38**, p. 155.

(3) *Idem*. Biochemistry of the acetone and butylalcohol fermentation of starch by Bacillus granulobacter pectinivorum. *J. of. biolog. Chem.*, 1920, t. **41**, p. 319.

(4) J. Reilly, W. J. Hickinbottom, F. B. Henley et A. C. Thaysen. The products of the « acetone-*n*-butylalkohol » fermentation of carbohydrate material with special reference to some of the intermediate substances produced. *Biochem. Journal*, 1920, t. **14**, p. 229.

fait dériver l'acétone de l'acide acétique et l'explique par un jeu de formules ingénieuses. Il fait dériver l'alcool butylique d'un corps intermédiaire qui serait l'acétaldéhyde, mais on n'a pas caractérisé ce dernier dans le liquide fermenté. M. Speakman (1) fait dériver l'acétone de l'acide butyrique avec formation intermédiaire d'acide acéto-acétique, mais cet acide n'a pas été caractérisé directement. L'alcool butylique proviendrait de la réduction du même acide butyrique. Pour l'instant il me paraît plus sage de dire que les réactions qui se passent dans la cellule vivante pour aboutir aux différents produits des fermentations acétonobutyliques restent encore obscures. L'équation qui synthétise d'une façon suffisamment correcte le processus fermentaire est la suivante; elle ne fait pas apparaître les acides acétique et butyrique qui ne sont certainement que des corps intermédiaires :

$$3C^6H^{12}O^6 = 2C^4H^{10}O + C^3H^6O + 7CO^2 + 4H^2 + H^2O$$

Un inconvénient de l'emploi des ferments acétonobutyliques en vue de la production de l'acétone est l'obtention, comme produit accessoire, de l'alcool butylique normal, dont les usages sont encore limités. D'où le succès que l'on pourrait attendre de fermentations qui, aussi avantageuses pour les rendements en acétone, donneraient un sous-produit plus immédiatement utilisable. Il en serait ainsi des fermentations acétono-éthyliques produisant à côté de l'acétone de l'alcool éthylique. Déja Schardinger (2) en 1904 avait trouvé dans le Bacillus macerans ou bacille du rouissage, un microbe produisant alcool et acétone. M. Bréaudat (3), en 1906, a décrit sous le nom de Bacillus violarius acetonicus, un microbe isolé de l'eau de Saïgon et qui produit lui aussi alcool et acétone. Enfin, récemment, M. Northrop (4), avec différents collaborateurs, a isolé et décrit au point de vue morphologique et physiologique un microbe du même type. Il l'appelle Bacillus acétoœthylicus; peut-être est-il identique au bacille de Schardinger. Ce bacille, cultivé à 43°, à une réaction légèrement acide (pH=6), dans un moût fabriqué avec du grain ou des mélasses, donne de l'acétone, de l'alcool éthylique plus une trace seulement d'alcools

(1) Horace B. Speakman. Gas production during the acetone and butyl-alcohol fermentation of starch, *J. of biolog. Chem.*, 1920 t. **43**, p. 401.

(2) F. Schardinger. Bacillus macerans, ein Aceton bildender Rothbacillus, *Centr. f. Bakt.* (II), 1905, t. **14**, p. 772.

(3) L. Bréaudat. Sur un nouveau microbe producteur d'acétone, *Ann. Inst. Pasteur*, 1906, t. **20**, p. 874.

(4) J. H. Northrop, Laurent H. Ashe et J. K. Senior. Biochemistry of Bacillus acetoœthylicum with reference to the formation of acetone, *J. of biolog. Chem.*, 1919, t. **39**, p. 1.

propylique et butylique, du gaz carbonique, des acides formique et acétique plus un peu d'acide lactique. Les rendements sont en acétone de 8 à 8,5 0/0 du sucre, en alcool de 20 à 21 0/0. On trouvera dans les publications de M. Northrop (1, 2) et celles de MM. Arzberger, Peterson et Fred (3), des détails techniques relatifs à l'application de cette méthode.

Récemment, MM. Peterson, Fred et Verhulst (4) ont proposé d'utiliser comme matière première la balle de maïs. Celle-ci est saccharifiée par l'acide sulfurique ; la liqueur riche en xylose est neutralisée et ensemencée avec le bacille acétoéthylique qui fournit : en acétone 10,8 0/0 du sucre, en alcool 27 0/0, en acides volatils 13,6 0/0. Ces procédés, à ma connaissance du moins, n'ont pas encore fait leurs preuves au point de vue industriel.

Après avoir envisagé d'une façon générale les circonstances où les chimistes peuvent mettre à profit des processus biologiques pour préparer des produits de laboratoire ou des produits de grande industrie et avoir examiné d'un peu plus près les cas particuliers de la glycérine et de l'acétone, il est temps de se demander s'il y a avantage à recourir à ces méthodes, si elles sont susceptibles d'extension, ou s'il n'est pas plus simple de se servir de méthodes purement chimiques.

Evidemment, certaines de ces méthodes biologiques ne sauraient tenir contre les méthodes chimiques ; elles ont pu constituer dans des circonstances critiques des moyens de fortune, apporter par leur production des appoints intéressants, mais beaucoup ont chance de ne pas subsister comme méthodes habituelles de préparation.

Pendant la guerre, M. Boullanger (5), s'inspirant des travaux de Müntz et Lainé, a remis à l'étude, à l'Institut Pasteur, la production intensive des nitrates par voie microbienne. Dans une étude systématique, il a établi les moyens d'obtenir des nitrifications à rendement industriel. Mais cette méthode, à laquelle

(1) *Loc. cit.*

(2) J. H. Northrop, Laurent, H. Ashe, R. R. Morgan. A fermentation process for the production of acetone and ethylalcohol, *J. of indust. and engineering Chem.*, 1919, t. **11**, p. 723.

(3) C. F. Arzberger, W. H. Peterson, B. Fred. Certain factors that influence acetone production by Bacillus acetoethylicum, *J. of biolog. Chem.*, 1920, t. **44**, p. 465.

(4) W. H. Peterson, E. B. Fred, J. H. Verhulst. A fermentation process for the production of acetone, alcohol and volatile acids from corncobs, *J. of indust. and engineer. Chem.*, 1921, t. **13**, p. 757.

(5) Boullanger. Recherches expérimentales sur la fabrication des nitrates par l'oxydation biochimique de l'ammoniaque, *Ann. Inst. Pasteur*, 1921, t. **35**, p. 575.

d'ailleurs il n'y a pas eu à recourir, saurait-elle entrer en comparaison avec les méthodes chimiques de synthèse de l'acide nitrique ?

La production biologique de l'acétone a-t-elle des chances de durée quand la distillation du bois ou la synthèse nous permettent d'obtenir l'acide acétique ? Dans quelle mesure peut-il être avantageux de faire préparer de la glycérine par la levure à partir du sucre ? Il n'est pas jusqu'à la production de l'alcool par la fermentation qui ne puisse se sentir un jour concurrencée par la synthèse à partir de l'acétylène.

En ce qui concerne même les produits de laboratoire, le chimiste donnera-t-il le choix à la méthode biologique ? Préparera-t-il la déhydrodimorphine, la déhydrodivanilline ou le déhydrodithymol par oxydation de la morphine, de la vanilline, du thymol au moyen des ferments oxydants des champignons, alors que le ferricyanure de potassium ou le chlorure ferrique sont d'un emploi plus rapide et plus pratique ? Préparera-t-il les glucosides d'alcool par voie de synthèse biologique quand il peut mettre en œuvre les méthodes chimiques que vous connaissez ?

Les méthodes biologiques présentent pour le chimiste certains désavantages. Il faut d'abord posséder le réactif. Quand il s'agit de microorganismes, il faut les avoir isolés, cultivés à l'état de pureté, entretenus d'une façon systématique. Quand il s'agit de liquides ou de précipités diastasiques, il faut souvent les préparer au moment même du besoin, en tout cas, s'assurer toujours de leur activité. Il faut ensuite, avec les microbes, travailler dans des conditions propres à assurer la pureté des cultures, ce qui n'est pas toujours aisé dans l'industrie. Il convient enfin de n'être pas trop limité au point de vue du temps. Certaines de ces réactions, au moins comme nous les réalisons, sont des réactions lentes qui exigent une assez longue patience ; il en est ainsi pour les réactions de glucosidification diastasique.

Est-ce à dire qu'au point de vue de la préparation des substances chimiques au laboratoire ou à l'usine, les réactifs biologiques aient peu d'intérêt ? Telle n'est pas ma pensée.

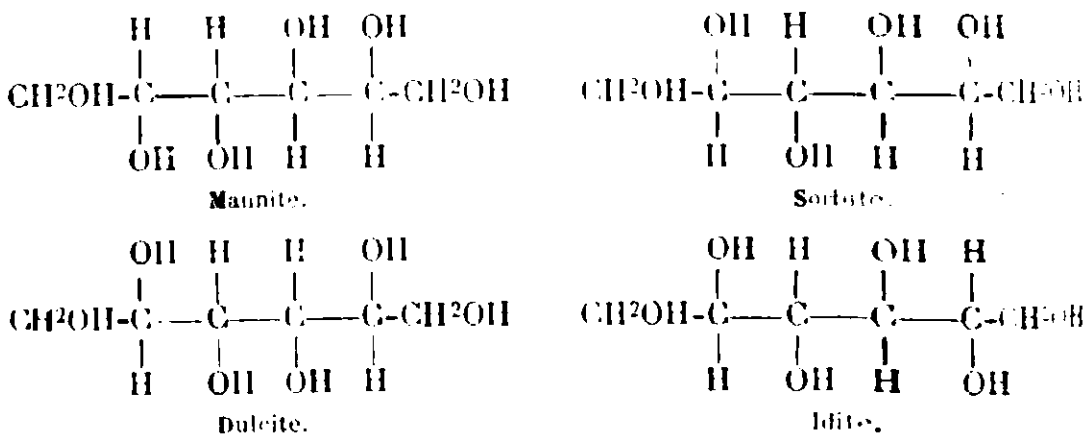
Remarquons d'abord que l'on n'a pas encore tiré un parti suffisant de la remarquable plasticité de la cellule vivante. Lorsqu'on étudie de près la chimie de la cellule, on est frappé de voir combien elle peut être modifiée, orientée dans un sens défini sous des influences minimes. Dans un moût normal, la levure ne produit presque pas de glycérine ; dans un moût simplement alcalinisé elle en produit des quantités élevées, exploitables industrielle-

ment. Dans un milieu de faible acidité, nos ferments acétonobutyliques produisent acétone et alcool butylique. Un peu de carbonate de chaux pour saturer les acides au fur et à mesure de leur production, et ces mêmes ferments se comportent presque exclusivement comme des ferments butyriques.

C'est en étudiant de près la chimie physiologique des microbes que l'on pourra diriger, orienter celle-ci dans le sens de la production, et de la production économique de substances utiles. L'économie sera d'autant plus marquée que l'on pourra souvent partir de résidus industriels de peu de valeur. La pâte de bois sulfitée pourra peut-être servir de matière première pour la préparation de la glycérine ; la balle de maïs saccharifiée servira à des fermentations acétonoéthyliques, ou, comme l'indiquaient récemment MM. Fred et Peterson (1) à la production d'acide acétique et d'acide lactique par fermentation au moyen du Lactobacillus pentoaceticus.

Mais un autre caractère fait que les réactifs biologiques, si on sait les manier, peuvent devenir d'admirables outils de travail. Ce caractère, c'est la délicatesse de touche de leur action, c'est leur spécificité.

Revenons par exemple sur l'oxydation des polyalcools par la bactérie du sorbose. L'expérience montre que parmi les hexites, la bactérie oxyde la mannite et la sorbite mais n'oxyde ni la dulcite, ni la sorbiérite. Elle porte son action exclusivement sur un CHOH proche d'une fonction alcool primaire et à la condition que dans le CHOH voisin, il y ait un oxhydrile à côté de l'oxhydrile du chaînon intéressé et non un hydrogène. Ainsi la bactérie discerne, mieux que tout réactif chimique, entre corps qui ne diffèrent que par la constitution stéréochimique :



(1) C. Fred et W. H. Peterson, *J. Indust. and engineer Chem.*, 1921, t. 13, p. 211.

En 1860, Pasteur a vu que, si l'on fait vivre le Penicillium glaucum sur une solution de tartrate neutre d'ammonium inactif, le corps droit est consommé par la plante et le gauche reste inattaqué. La décomposition du racémique est asymétrique.

C'est le point de départ d'une méthode tout à fait précieuse qui, en utilisant les organismes appropriés, permet de préparer à partir des racémiques, beaucoup des corps actifs : acides *l*-glycérique et *d*-lactique, acides aminés tels que acide *d*-aspartique, *l*-glutamique, *d*-histidine, *l*-valine, etc., sucres tels que *l*-glucose, *l*-mannose, *l*-galactose, *l*-fructose, alcools tels que *l*-méthyl-éthyl-carbinol, etc.

Un dernier exemple, que je demanderai au bacille pyocyanique. Si comme l'ont fait MM. Goris et Liot (1) on cultive le bacille sur gélose minéralisée en présence des sels ammoniacaux des acides fumarique ou mésaconique, on voit le bacille produire un pigment vert. Vient-on à le cultiver sur des milieux renfermant le sel ammoniacal de l'acide maléique ou de l'acide citraconique, il ne produit plus de pigment. Ainsi la production du pigment, en gélose minéralisée est liée à la structure cis ou trans de l'acide. Avec les isomères trans, production de pigment, avec les isomères cis, aucune production de pigment :

CO^2H-CH	$CO^2H-C-CH^3$	$HC-CO^2H$	CH^3-C-CO^2H
$\|\|$	$\|\|$	$\|\|$	$\|\|$
$HC-CO^2H$	$HC-CO^2H$	$HC-CO^2H$	$HC-CO^2H$
Ac. fumarique.	Ac. mésaconique.	Ac. maléique.	Ac. citraconique.

Cette spécificité d'action des organismes est liée à la spécificité d'action de leurs diastases. Tandis qu'un même acide, l'acide chlorhydrique par exemple, étendu et à chaud, hydrolyse indifféremment saccharose, maltose, lactose, gentiobiose, cellose, etc. (il n'y a de différence que dans les rapidités d'hydrolyse), chacun de ces sucres a son catalyseur physiologique particulier; la sucrase est différente de la lactase ou de la cellase. Nous trouverions cette même spécificité, plus ou moins étroite d'ailleurs, si nous avions le loisir de parcourir ici tous les groupes de diastases. La glucosidase β, que l'on trouve dans l'émulsine d'amandes, hydrolyse et synthétise le β-méthyl-*d*-glucoside, mais se trouve sans action vis-à-vis de l'α-méthyl-*d*-glucoside comme vis-à-vis des glucosides dérivés du glucose gauche. Les peptidases du tissu pancréatique témoignent d'une spécificité aussi remarquable, etc.

(1) A. Goris et A. Liot. Observations sur la culture du bacille pyocyanique sur milieux artificiels, *C. R.*, 1921, t. 172, p. 1622.

C'est en mettant à profit cette spécificité des catalyseurs physiologiques, dont il n'est pas d'exemples aussi nets en chimie générale, que l'on peut espérer obtenir au laboratoire des corps que les méthodes purement chimiques ne sauraient nous donner. Lorsqu'on songe, par exemple, à la complexité de la molécule d'une protéine même relativement simple, au nombre d'isomères qui peut se former par la soudure en liaison peptidique d'un chiffre même petit d'acides aminés (il n'y a pas moins d'un million d'isomères possibles pour 10 molécules d'amino-acides différents) on vient à penser que l'espoir de reproduire synthétiquement une matière protéique naturelle par les méthodes chimiques est un peu une illusion; mais il n'est pas déraisonnable d'espérer que l'emploi convenablement réglé de catalyseurs physiologiques permettrait d'atteindre à ce résultat dont la portée scientifique et pratique serait considérable.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 NOVEMBRE 1921

Présidence de M. G. ANDRÉ, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre résidant :

M. Jean DARIC, ingénieur chimiste E. P. C., 12, rue du Helder, à Paris, présenté par MM. COPAUX et MARQUIS.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Georges CLAUDE, administrateur de la Société « L'Air liquide », villa Marie-Louise, à Montereau (S.-et-M.), présenté par MM. BROCHET et MARQUIS.

M. Isidore BAY, chimiste au laboratoire de chimie biologique de l'Institut bactériologique de Lyon, 8, avenue Berthelot à Lyon, présenté par MM. MOREL et MEUNIER.

M. A. TSAKALOTOS, docteur ès sciences et en médecine, 10ᵃ, Plateia Eleutherias, à Athènes, présenté par MM. G. ANDRÉ et MARQUIS.

M. HASCOET, directeur technique de la Compagnie générale du Rhodoïd, à Roussillon (Isère) ;

M. RAULIN, chimiste à la Compagnie générale du Rhodoïd, à Roussillon (Isère) ;

présentés par MM. KŒTSCHET et FOURNEAU.

M. Pierre COISSET, ingénieur chimiste, à Jussey (Haute-Saône) ;

M. Marcel DUCRET, ingénieur chimiste, 14, Grande-Rue, à Besançon ;

présentés par Mᵐᵉ et M. MARTINET.

M. Jean BAILLY, ingénieur chimiste, à Vigneulles-les-Hattonchatel (Meuse), présenté par MM. MARTINET et BARLOT.

M. Paul LEFEBVRE, chimiste à l'usine Victor-Lefebvre, à Condé-sur-Noireau (Calvados), présenté par MM. G. ANDRÉ et MARQUIS.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Manuel de chimie gazière, de Émile Sainte-Claire-Deville (Dunod, éditeur).

Méthodes actuelles d'expertises employées au Laboratoire municipal de Paris et documents sur les matières relatives à l'alimentation, de A. Kling (Dunod, éditeur).

Les colloïdes, leurs gelées et leurs solutions, de Paul Bary (Dunod, éditeur).

Recherches sur la présence et le rôle du zinc chez les animaux, thèse de doctorat de R. Vladesco.

Organic compounds of mercury, de Frank C. Whitmore.

Compteurs de vapeur, de E. Hœhn.

A french-english Dictionary for chemists, de Austin M. Patterson (Chapman et Hall, éditeurs, Londres).

The national physical laboratory ; report for the year 1920.

Some properties of white metal bearing alloys at elevated temperatures, de J. R. Freeman et R. W. Woodward.

Uber Urikase im Samenorganismus, de A. Némec.

Versuche uber Vorkommen und Wirkung der Saccharophosphatase im Planzenorganismus, de A. Némec et F. Duchon.

La terreur militaire en Irlande, du Cᵗ E. Childers.

Commission d'enquête américaine sur la situation de l'Irlande, traduction de X. Moisant.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 298, par M. Henri GAULT, à la date du 16 juin 1921.

N° 299, par M. A. MAILHE, à la date du 27 juillet 1921.

N° 300, par M. Roger DUPREZ, à la date du 17 septembre 1921.

N°ˢ 301 et 302, par M. F. BOIRY, à la date du 5 septembre 1921.

N° 303, par MM. A. MAILHE et J. VERSEPUY, à la date du 17 octobre 1921.

N°ˢ 304 et 305, par M. R. FABRE, à la date du 11 novembre 1921.

N° 306, par M. DAMIENS, à la date du 11 novembre 1921.

M. le Président fait part à la Société du décès de notre collègue Charles-Louis TASSART, professeur à l'École centrale des Arts et Manufactures.

M. le Président informe la Société de la promotion de notre collègue M. J. Faure, président de la Chambre syndicale des fabricants de produits pharmaceutiques, au grade de commandeur dans la Légion d'honneur, il adresse les félicitations de la Société au nouveau promu.

Les réactifs biologiques en chimie. Application à la préparation de quelques substances organiques.

M. Javillier, dans une causerie très applaudie, parle des réactifs biologiques en chimie. Il développe en particulier le mécanisme de la formation biochimique de la glycérine à partir du glucose; de l'alcool butylique normal et de l'acétone à partir de l'amidon. Il s'attache enfin à montrer tout le parti que peut tirer le chimiste de la spécificité des actions microbiennes et diastasiques.

Sur le sous-bromure de tellure.

M. A. Damiens montre que le sous-bromure de tellure est un composé très différent de celui qui a été décrit jusqu'à ce jour. Ces recherches seront publiées au *Bulletin*.

Action de quelques dérivés halogénés acycliques sur l'hexaméthylène-tétramine.

M. Delépine, au nom de Mme Jaffeux et au sien, expose que des quatre iodobutanes, le primaire normal et le primaire ramifié (méthyl-2-iodo-1-propane, ou iodure d'isobutyle) seuls donnent une combinaison molécule à molécule avec l'hexaméthylène-tétramine. L'iodure secondaire (iodo-2-butane) et l'iodure tertiaire (méthyl-2-iodo-2-propane) ne fournissent que l'iodhydrate de la base. Ces résultats paraissent s'étendre à d'autres combinaisons halogénées; toutefois, l'iodure d'isopropyle s'unit normalement à l'hexaméthylène-tétramine.

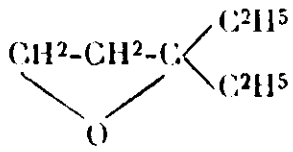
Les auteurs montrent ensuite que l'iodure d'isoamyle et celui d'amyle actif s'unissent avec des rapidités inégales à l'hexaméthylène-tétramine, conformément à ce que le parallélisme de leur constitution avec celles de l'iodure de butyle primaire et de l'iodure d'isobutyle laissait prévoir.

Chlorhydrines et oxydes internes.

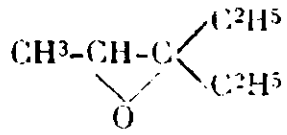
MM. Ch. Moureu et G. Barrett ont essayé de préparer l'alcool éthylénique $CH^2=CH\text{-}COH<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$, en enlevant HCl à la chlorhy-

drine $CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}COH<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$ issue de l'action de C^2H^5MgBr sur $CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$.

Si leurs recherches ne les ont pas conduits au résultat désiré, elles leur ont permis, par contre, d'obtenir un alcool isomérique de celui qu'ils se proposaient de préparer, ainsi que d'établir un parallèle des plus suggestifs entre le diéthyloxyde de triméthylène (I)



(I).



(II).

et son isomère le méthyldiéthyl oxyde d'éthylène (II). Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 105. — Pratique de la photographie des cristaux opaques; par MM. M. FRANÇOIS et Ch. LORMAND.

(25.10.1921.)

Dans un article précédent, nous avons traité de la photographie des cristaux transparents avec un développement suffisant (1). De ce fait, le cas particulier de la photographie des cristaux opaques éclairés par réflexion peut être traité brièvement.

Ce cas présente quelques difficultés en plus. On peut les résumer ainsi : *a*) Les cristaux opaques que l'on photographie à l'état sec sont généralement des cristaux assez épais, d'où résulte l'impossibilité de la mise au point de toutes les parties de ces cristaux à la fois. Cette difficulté est atténuée par l'emploi de faibles grossissements. *b*) Ces cristaux, étant éclairés par réflexion, envoient à la plaque sensible une quantité de lumière relativement faible, d'où la nécessité de poses très longues qui peuvent aller de dix minutes à deux heures et plus. *c*) Ceux de ces cristaux qui ont l'éclat métallique montrent des facettes extrêmement brillantes, ayant l'éclat de l'argent en fusion. Si on ne prend pas de précautions

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 792.

spéciales, ces facettes que l'œil perçoit avec des formes singulièrement régulières sont déformées par la photographie. Un parallèlogramme ou un rectangle se traduisent sur le papier par un ovale. Il est nécessaire pour éviter cet inconvénient d'atténuer l'éclairage et surtout de photographier sans oculaire.

Tenant compte de ces difficultés, on doit s'arrêter à la technique suivante.

Technique. — Pour photographier avec succès les cristaux opaques, on devra employer l'appareil que nous avons décrit (1) et qui comporte un miroir concave placé sous l'objectif, une tache opaque sur laquelle reposent les cristaux et un éclairage électrique situé sous la platine dans l'axe du microscope.

On n'aura plus alors qu'à tenir compte des considérations suivantes :

a) Contrairement à ce qui se passe pour les cristaux transparents, on ne photographie que des cristaux secs.

b) Le microscope ne doit pas être incliné, puisque, s'il l'était, ces cristaux secs glisseraient et tomberaient.

c) L'éclairage doit être puissant pour diminuer dans la mesure du possible la durée du temps de pose, mais non violent si on veut éviter les déformations de l'image. Pour la photographie, on n'interposera qu'un seul papier parchemin entre la lampe électrique et la lentille de l'oculaire qui constitue l'appareil d'éclairage.

d) On veillera à employer la tache opaque qui couvre exactement le champ pour l'objectif et l'oculaire employés de façon à ne pas perdre de lumière.

e) La mise au point sera faite automatiquement, comme nous l'avons dit pour les cristaux transparents.

f) Il sera plus nécessaire encore que pour les cristaux transparents de posséder un tableau des temps de pose fait pour l'appareil que l'on emploie. L'établissement de ce tableau nécessite la connaissance de quelques données supplémentaires.

Il est d'abord utile de savoir que dans le cas présent le temps de pose dépend pour une partie du grossissement et pour une partie de la construction du petit miroir concave qui, suivant la perfection de sa courbure et de son poli, renvoie plus ou moins de lumière sur les cristaux. Il pourra arriver de ce fait que l'emploi d'un objectif 5 muni de son miroir concave n'exige pas un temps de pose nettement plus considérable que l'emploi d'un objectif 3 d'un grossissement notablement moindre.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 366.

Ensuite, il y a lieu de choisir comme base de détermination des temps de pose les cristaux qui exigent la pose la moins longue, de même que l'on a choisi pour les cristaux transparents les cristaux transparents incolores comme base. Nous avons pris comme base des cristaux dont l'éclat et la couleur se rapprochent de ceux de l'acier poli et qui exigent la pose la moins longue. Dans l'espèce, ce sont des cristaux de siliciure de chrome.

Les temps de pose étant déterminés pour ces cristaux avec chaque objectif et l'oculaire le plus faible, on passe facilement par calcul à la détermination de la valeur approximative des temps de pose pour les grossissements qui correspondent à l'emploi des divers oculaires substitués à l'oculaire 1. Pour le cas de la photographie sans oculaire qui ne comporte qu'un seul grossissement pour chaque objectif, la détermination doit être faite expérimentalement par tâtonnement.

Pour connaître le temps de pose approximatif convenant à des cristaux d'autre couleur, on se guide sur un fait que nous avons expérimentalement constaté et qui consiste en ce que les temps de pose nécessaires vont en croissant quand on passe des cristaux gris d'acier aux cristaux rouge clair, aux cristaux d'un noir terne du type pyridino-chloroiridate de potassium, aux cristaux d'un noir métallique du type du siliciure de fer et enfin aux cristaux rouge grenat foncé du type de l'iodure de mercurammonium $Hg^7H^2N^4I^4$, type qui demande la pose la plus longue. Les accroissements des temps de pose pour chacun de ces types peuvent être déterminés approximativement et il est facile d'assimiler à un de ces types le corps que l'on a photographier. Disons que les cristaux transparents incolores, lorsqu'on les photographie par réflexion sur fond noir, se comportent au point de vue des temps de pose comme les cristaux du premier type à éclat métallique gris d'acier.

L'exemple suivant qui se rapporte à notre appareil donnera une idée des temps de pose.

Pour photographier sans oculaire avec l'objectif 3 muni de son miroir concave qui donne sur la plaque un grossissement de 25 diamètres, le temps de pose pour les cristaux à éclat gris d'acier est de 7 minutes. Cette détermination fondamentale permet de passer aux temps de pose approximatifs pour les cristaux diversement colorés. Il suffit de la multiplier par 4 pour les cristaux rouges du type cinabre artificiel; par 6 pour le cas des cristaux d'un noir terne du type pyridino-chloroiridrate de potassium, soit 42 minutes; par 18 pour le cas des cristaux d'un noir métallique

du type siliciure de fer; par 30 pour le cas des cristaux rouge grenat foncé du type $Hg^7H^2N^4I^4$, soit 210 minutes.

g) Evidemment, les plaques à employer sont les mêmes que pour la photographie des cristaux transparents, c'est-à-dire les plaques panchromatiques Jougla dont le développement doit être fait de la façon déjà indiquée.

N° 106. — Photographie stéréoscopique des cristaux; par MM. M. FRANÇOIS et Ch. LORMAND.

(25.10.1921.)

Celui qui fait la photographie des cristaux microscopiques est vite pris du désir d'en faire la photographie stéréoscopique. C'est un désir que nous avons souvent entendu exprimer. En effet, les cristaux sont essentiellement des formes matérielles à relief considérable et chacun sent qu'il n'obtiendra une image exacte de la forme cristalline que le jour où il pourra en faire une photographie stéréoscopique donnant l'impression du relief.

Si l'on y réfléchit, on voit la réalisation sous deux aspects.

Ou bien, photographier un groupe cristallin placé légèrement à gauche de l'axe du microscope, le déplacer d'une très petite quantité pour le faire passer à droite de cet axe et le photographier de nouveau. L'examen des deux photographies dans un stéréoscope devra donner l'impression du relief.

Malheureusement, ce procédé, si simple en apparence, exigerait un appareil de grande précision pour produire le déplacement qui devrait être exactement réglé et serait de l'ordre du centième de millimètre. En un mot, il faudrait construire une vis micrométrique horizontale très exacte.

Ou bien, se servir d'un microscope binoculaire vrai, c'est-à-dire à deux objectifs, tel que le microscope binoculaire de Zeiss. Ces microscopes construits pour examiner les objets par réflexion, donnent l'impression du relief d'une façon remarquable. Si donc, on surmontait chaque oculaire d'une chambre noire, prenait en même temps du groupe cristallin une photographie vue de gauche et une photographie vue de droite et examinait au stéréoscope les deux clichés rapprochés, on aurait une impression de relief. Quelques difficultés apparaissent. C'est d'abord que l'appareil n'est pas fait pour de forts grossissement; c'est ensuite que les deux tubes de ce microscope sont disposés obliquement par rapport à la verticale, ce qui obligerait à l'emploi de deux chambres

noires distinctes ayant leurs glaces dépolies dans des plans différents et conduirait à des difficultés pour rapprocher dans les limites convenables les deux clichés obtenus en vue de l'examen stéréoscopique.

La préférence doit aller au microscope binoculaire, mais on arrive plus facilement au but cherché en partageant l'opération photographique en deux phases et en se servant d'un microscope dont le tube unique, garni d'une chambre noire, peut être incliné successivement à gauche et à droite.

Un groupe de cristaux microscopiques étant dans l'axe du microscope ou à son voisinage, on incline le microscope à gauche et on prend une photographie des cristaux vus de gauche; on incline alors le microscope d'une quantité égale à droite et on prend une seconde photographie des cristaux vus de droite (1). L'examen des deux clichés positifs au stéréoscope donne une vue stéréoscopique en relief des cristaux.

Il est de toute évidence que pour faire de la photographie stéréoscopique des cristaux, il faut les éclairer par réflexion comme sont éclairés les arbres, les maisons, les personnes dans les photographies ordinaires en sorte que la photographie stéréoscopique des cristaux microscopiques devait avoir pour base préalable le procédé d'examen des cristaux opaques par réflexion indiqué précédemment (2).

Plutôt que de décrire pièce par pièce l'appareil qui nous a servi, ce qui serait fort ennuyeux pour le lecteur, nous insisterons sur les raisons qui nécessitent l'adoption de tel principe, de telle méthode, de tel mécanisme.

Il ressort de ce que nous avons déjà dit que l'objectif de ce microscope doit être muni du petit miroir concave, précédemment décrit, permettant d'éclairer les cristaux par réflexion. Le microscope inclinant qui nous sert n'ayant qu'un objectif, un tube et un oculaire, n'est nullement fait pour l'observation stéréoscopique; il est fait uniquement pour la photographie. Si on y applique l'œil, on n'aperçoit qu'une image de l'objet sans aucun relief et même

(1) MM. Quidor et Nachet ont décrit un appareil basé sur une idée analogue pour la photographie stéréoscopique des petits animaux. (*C. R.*, 1907, t. **144**, p. 908).

(2) M. Lomardeley, 127, rue de la Glacière, l'habile constructeur de microscopes, a bien voulu se charger de la construction des appareils décrits dans notre série d'articles, en particulier du microscope à petit miroir pour la vision des cristaux opaques.

une image légèrement défectueuse en raison de l'inclinaison du tube du microscope.

Le microscope doit pouvoir osciller à droite et à gauche d'une quantité rigoureusement égale et bien déterminée et l'on désigne ici par droite et gauche la droite et la gauche de l'opérateur placé devant le microscope dont la vis micrométrique est tournée vers lui. L'axe d'oscillation doit passer par la préparation à examiner; il est situé à l'intersection d'un plan qui passe par l'axe de la vis micrométrique et par l'axe du tube du microscope et d'un autre plan qui coïncide avec la surface de la platine. En théorie, il résulte de cette disposition qu'un objet situé sur cet axe doit rester constamment visible quelle que soit l'inclinaison que l'on donne au tube du microscope.

Ces réalisation opérées, on a tout intérêt à utiliser dans la plus large mesure les systèmes déjà employés et accrédités dans la photographie stéréoscopique. Or, l'appareil le plus en usage pour cet objet est le vérascope Richard et le stéréoscope qui l'accompagne. Nous avons utilisé la plaque, le châssis porte-plaques et le stéréoscope de Richard et l'on peut dire que la construction a été souvent subordonnée à cette adoption.

Pour faire cette utilisation, nous avons été amenés à construire une chambre noire de petites dimensions dans laquelle la glace dépolie est à une petite distance de l'oculaire du microscope, dix centimètres environ. Cette chambre noire, par un mécanisme spécial, peut être repoussée en arrière pendant les observations avec l'œil et être ramenée en avant au-dessus du tube du microscope pour les photographies. Elle peut s'incliner à droite et à gauche du même angle que le tube du microscope et dès lors le suivre dans ses déplacements. La disposition intérieure est telle que l'on peut présenter successivement à l'impression par l'image lumineuse une des deux moitiés de la plaque sensible pour la photographie vue de droite, puis l'autre pour la photographie vue de gauche.

Il reste à régler l'inclinaison du tube du microscope de telle façon qu'il fournisse de bons clichés stéréoscopiques. Ce réglage a été fait par tâtonnement, mais en se basant sur certains principes. On doit obtenir deux vues stéréoscopiques telles qu'elles se superposent et se confondent quand on les examine dans le stéréoscope Richard. Or, quand les deux vues se superposent facilement et exactement, les deux images d'un même objet n'occupent pas dans les deux clichés la même position répérée par rapport au centre ou mieux au bord du cliché. L'une des images est plus éloi-

gnée du bord interne du cliché que l'autre de deux millimètres environ. En faisant plusieurs photographies stéréoscopiques d'une même préparation en diminuant régulièrement l'angle d'inclinaison, on est arrivé à un cliché pour lequel la superposition des deux images dans le stéréoscope est parfaite. On a noté soigneusement l'inclinaison et on a pris ses dispositions pour pouvoir la reproduire à volonté en limitant l'inclinaison du tube du microscope à droite et à gauche par deux barrières sur lesquelles ce tube vient buter.

Cette inclinaison est variable avec chaque objectif; mais on n'a pas grand intérêt à multiplier les grossissements, ce qui simplifie la construction, et l'objectif 3 est convenable pour la majorité des cas.

Ces explications nous semblent constituer une description suffisante de l'appareil. Il ne nous reste plus donc qu'à donner quelques détails sur les parties secondaires qui sont empruntées pour la plupart à la méthode précédemment publiée de photographie microscopique des cristaux opaques.

C'est ainsi qu'un éclairage électrique par petite lampe à incandescence située dans l'axe du microscope est tout à fait nécessaire pour la constance de l'éclairage et celle du temps de pose. La lentille supérieure de l'oculaire qui renferme la lampe doit pouvoir être montée très haut, c'est-à-dire tout à fait au voisinage de la platine, de façon que les rayons frappent sûrement le petit miroir concave dans ses inclinaisons à droite et à gauche.

La tache opaque qui se trouve en dessous des cristaux ne doit plus être circulaire mais elliptique, car, pendant l'inclinaison, le champ est elliptique et, de plus, le champ elliptique correspondant à l'inclinaison à droite ne se superpose pas toujours exactement au champ elliptique produit par l'inclinaison à gauche. Le petit axe de ces taches opaques elliptiques reste égal en dimension au diamètre qui avait été jugé favorable lors de l'examen des cristaux opaques au microscope non oscillant.

La mise au point se fait automatiquement en tournant la vis micrométrique d'un nombre déterminé de degrés pour passer de la mise au point faite avec l'œil à la mise au point sur la glace dépolie. Il est évidemment nécessaire de construire au préalable un tableau des mises au point pour l'appareil que l'on emploie.

On obtient toujours de meilleurs clichés quand on photographie sans oculaire.

Enfin, les plaques employées ont été les plaques Lumière, éti-

quette violette, du format pour vérascope et le développement a été fait au métol-hydroquinone, c'est-à-dire par les procédés usuels. Par contre, on doit s'astreindre à employer un révélateur de composition constante et à rendre uniforme la durée du développement (150 secondes par exemple) de façon à pouvoir fonder sur une base fixe la correction des temps de pose.

Pour fixer les idées, pour un objectif 3 sans oculaire, le temps de pose est voisin de 20 minutes.

Les négatifs ayant été transformés en positifs sur verre, on examine ceux-ci dans un stéréoscope Richard devant une fenêtre très éclairée ou mieux devant une lampe électrique.

Résultats. — Nous avons obtenu par ces procédés des clichés de deux ordres : ou bien la photographie par réflexion des cristaux opaques à facettes brillantes en plaçant ces cristaux sur une tache opaque aussi blanche que possible ou bien la photographie par réflexion de cristaux transparents en les plaçant sur une tache opaque noire. Nous avons obtenu en particulier de très beaux clichés du bimétaantimoniate de soude et du tartrate de chaux qui nous servaient de sujets d'étude. Ces cristaux apparaissent avec un relief remarquable et ont une transparence et une luminosité qui approchent de celles du diamant taillé.

(Laboratoire central d'étude et d'analyse,
Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 107. — Sur le sous-bromure de tellure $TeBr^2$; par M. A. DAMIENS.

(11.11.1921).

Nous avons montré dans une étude précédente que le sous-bromure de tellure est constitué en équilibre, à l'état solide, par un mélange de tétrabromure et de tellure formant entre eux des solutions solides. Ce sous-bromure est cependant un composé d'une nature bien définie et, s'il est instable à l'état solide, nous avons démontré sa stabilité à l'état gazeux. Pour compléter notre étude, il nous restait à chercher s'il n'était pas possible d'observer, dans certaines conditions, son existence tout au moins passagère, à l'état solide, et de l'y étudier.

Nous avons atteint ce but par deux voies différentes : d'abord par trempe de vapeurs, ensuite par réduction ménagée du tétrabromure.

1° En refroidissant rapidement à très basse température des

vapeurs émises par un mélange $TeBr^4$-Te de composition moyenne $TeBr^2$, chauffé à une température peu élevée, 225° par exemple, où la vaporisation est toutefois suffisamment rapide, on condense la vapeur du sous-bromure qui prend alors l'état solide. Il se trouve ainsi amené par la trempe brusque à une température comprise dans sa zone de métastabilité, où sa vitesse de retour à l'équilibre est très faible. On peut alors le conserver dans certaines conditions et faire sur lui quelques observations.

Le produit ainsi obtenu par refroidissement brusque a la même composition que la vapeur. Nous savons que celle-ci renferme toujours du tétrabromure, mais seulement à l'état de trace sans influence appréciable sur la composition, si le produit soumis à la vaporisation n'est pas moins riche en tellure que $TeBr^2$.

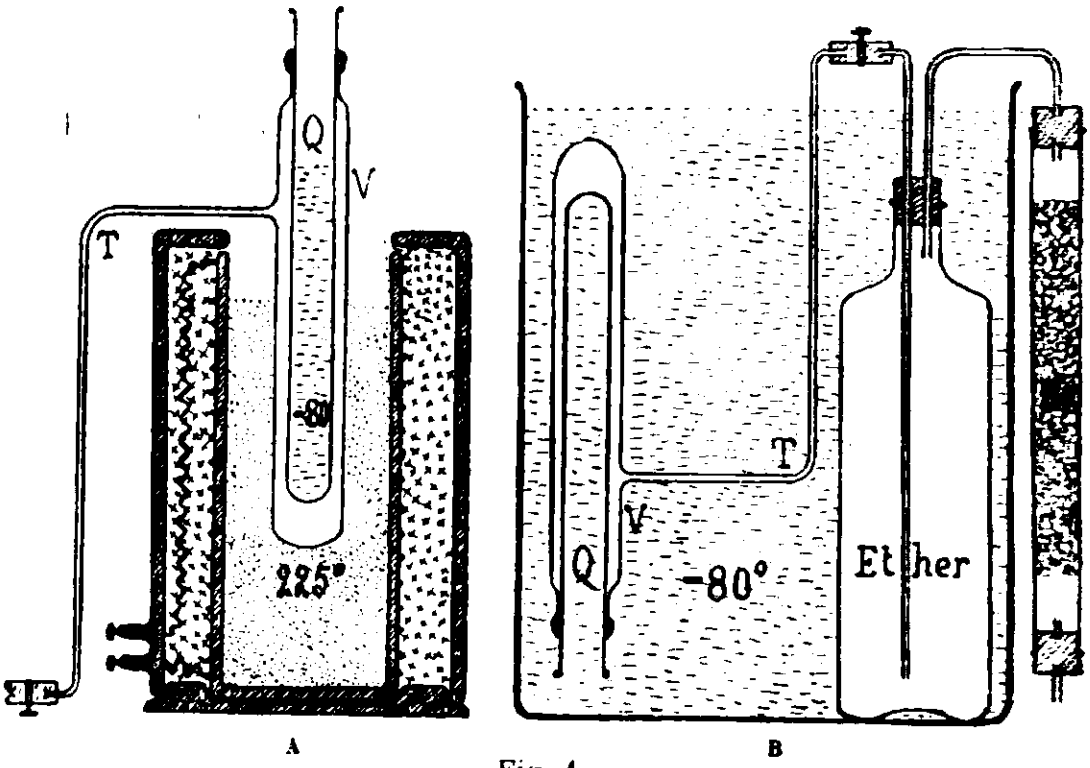


Fig. 1.

Nous avons réalisé l'expérience de trempe avec un appareil constitué par deux tubes concentriques disposés comme l'indique la figure (1.A). Le tube extérieur V, en verre, porte, d'une part un tube soudé et étiré T, et, d'autre part, son ouverture permet le passage à frottement doux du tube intérieur Q, qui est en quartz ; le joint entre les deux tubes est assuré par du caoutchouc très souple.

Dans le fond du tube extérieur, on place le mélange $TeBr^4$-Te que l'on veut vaporiser, et l'on verse dans le tube médian ouvert de l'acétone saturée de neige carbonique. On fait le vide par le

tube T qui est ensuite scellé. On dispose l'ensemble dans un four électrique, et l'on maintient l'acétone saturée de neige carbonique, c'est-à-dire à la température de — 80°.

Les vapeurs émises, montant dans le tube, rencontrent cette paroi froide et s'y condensent brusquement, prenant l'état solide. Le dépôt ainsi obtenu, maintenu à — 80° en l'absence de toute trace d'eau, est brun-chocolat. Revenu à la température ordinaire, il conserve cette couleur. Au contact de l'air humide, il prend une coloration noire, puis jaunâtre.

Dans l'une des expériences ainsi faites, l'ensemble étant sorti du four, et le dispositif étant entièrement retourné et trempé dans de l'acétone carbonique à — 80°, nous avons mis le tube T en communication par un caoutchouc à vide muni d'une pince de Mohr avec de l'éther anhydre et nous avons brisé sa pointe (*fig.* 1.B). Cet éther était lui-même refroidi à — 80°. Nous avons laissé l'éther monter dans l'appareil et atteindre sans le dépasser le sublimé. L'éther a pris de suite une légère coloration jaunâtre. (Dans les mêmes conditions de température, à — 80°, l'éther anhydre reste incolore au contact du tétrabromure et du tellure).

Nous avons laissé réchauffer jusqu'à la température ordinaire la solution éthérée au contact des cristaux noirs : Elle a pris une couleur jaune verdâtre. Refroidie de nouveau à — 80°, elle a laissé précipiter un corps *brun*, qu'elle a redissous par réchauffement, et qui n'est autre que le sous-bromure.

La précipitation à — 80° de la solution éthérée est une réaction qui caractérise le sous-bromure : elle nous a permis de rechercher ce corps pouvant exister dans des produits traités de façons différentes. Nous avons ainsi constaté qu'il existe, en proportion faible, mais sensible, dans les produits obtenus en distillant très rapidement des mélanges $TeBr^4$-Te, dans des tubes horizontaux. Dans ces conditions, le dépôt se fait en un point où la température est plus basse que si les tubes sont verticaux, car ce point n'est pas soumis à l'action du courant ascensionnel d'air chaud qui émane du four. Il se dépose une poudre noire très hygroscopique renfermant, aussitôt préparée, du sous-bromure vrai à côté de ses produits de décomposition, tétrabromure et tellure. Ici encore il y a trempe.

Le sous-bromure vrai peut donc être obtenu à l'état solide par refroidissement rapide de sa vapeur.

2° On peut produire le précédent corps brun en partant d'une solution de tétrabromure de tellure dans l'éther, solution qui est de couleur jaune serin. Dans ce but, la solution est réduite par un

réducteur convenablement choisi, par exemple le tellure ou l'éther lui-même :

A. — La solution éthérée de tétrabromure est jaune serin; mise à l'obscurité, elle peut être conservée sans altération pendant plusieurs mois, mais, à la lumière, elle s'altère assez rapidement. Elle brunit légèrement et acquiert après quelques minutes au soleil, après quelques heures à l'ombre, la propriété de précipiter en brun par refroidissement à — 80°. Toutefois, on n'observe ce fait que si la solution est conservée à l'abri de l'air, et surtout de l'humidité, dans le vide sec, par exemple, ce qui démontre que le corps brun est altérable par la vapeur d'eau.

B. — Si la solution éthérée de tétrabromure est mise en contact prolongé avec du tellure très pur et divisé, même à l'obscurité, elle acquiert aussi, mais lentement, la propriété de précipiter à — 80°.

En opérant sur 400 cc. de solution éthérée, agitée longtemps avec du tellure, puis centrifugeant à — 80°, et séchant dans le vide, nous avons pu isoler 0gr,0375 du produit brun qui a pu être analysé. Le corps ainsi solidifié est noir et d'aspect amorphe.

Voici les chiffres trouvés :

		Théorie pour $TeBr^2$
Tellure 0/0.....	57.50	55.51
Brome 0/0.....	44.65	44.46

Ce corps est donc bien, dans ces conditions, le sous-bromure de tellure.

Les propriétés de ce sous-bromure sont les suivantes :

Le sous-bromure obtenu par l'un ou l'autre des procédés ci-dessus, mais toujours terminé par une reprise dans l'éther anhydre, et précipitation à — 80°, est un corps amorphe de couleur brune. Ainsi produit dans la branche A d'un tube en U, (*fig.* 2) et dans le vide, il nous a été possible de décanter dans la deuxième branche B l'éther refroidi à — 80°, de le redistiller sur le produit, de décanter à nouveau, c'est-à-dire en somme de réaliser un lavage méthodique dans le vide par une quantité limitée d'éther anhydre.

Le produit obtenu finalement est *entièrement soluble* dans l'éther qui se colore en jaune verdâtre. Elle se distingue nettement d'un mélange de tétrabromure et de tellure, puisque le tellure est insoluble dans le même dissolvant. Il s'agit donc bien du sous-bromure de tellure.

De plus, cette solution éthérée est *instable*. Si on la maintient dans le vide, elle laisse déposer après quelques heures du tellure cristallisé sur les parois du tube qui la renferme, et prend alors

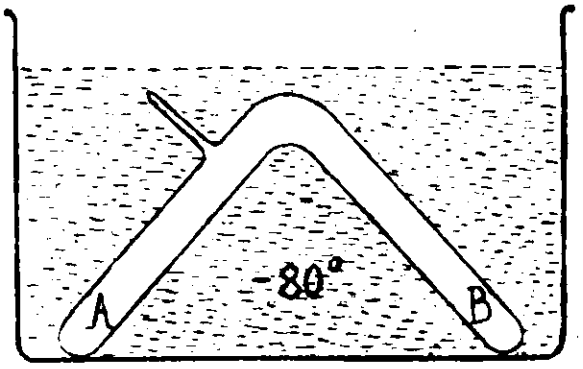


Fig. 2.

une couleur qui se rapproche de celle de la solution de tétrabromure. La décomposition spontanée du sous-bromure donne par conséquent :

$$2TeBr^2 = TeBr^4 + Te$$

Cette réaction est l'inverse de l'une des réactions de formation du sous-bromure par action d'une solution éthérée de sous-bromure sur le tellure. Ce doit donc être une réaction d'équilibre.

En effet, une solution éthérée du sous-bromure conservée dans le vide sec, et nettement décomposé dès le premier jour, précipite encore en brun, très faiblement, après deux mois. La décomposition parait donc limitée.

Il est logique d'admettre qu'il y a un équilibre :

$$TeBr^2 \text{ dissous} \rightleftarrows TeBr^4 + Te$$

parallèle à l'équilibre étudié précédemment :

$$TeBr^2 \text{ vapeur} \rightleftarrows TeBr^4 + Te$$

L'instabilité du sous-bromure solide, prévue par notre précédente étude physico-chimique, est le caractère essentiel de ce composé.

En l'absence d'eau, la décomposition du sous-bromure se réalise complètement et rapidement à chaud. Le tétrabromure et le tellure formés se mettent, comme nous le savons, en solution solide, qui est l'état d'équilibre à l'état solide.

La transformation se manifeste très nettement par la disparition du caractère hygroscopique du produit.

Spontanée et assez lente dans le vide sec, la décomposition est instantanée en présence d'une trace d'eau. Par exemple, le corps brun, entièrement soluble dans l'éther anhydre, est complètement insoluble dans l'éther imparfaitement déshydraté : sa coloration devient noire. S'il intervient un excès d'eau, dont le produit est très avide (1), le tétrabromure précédemment formé s'hydrolyse, donnant de l'hydrate tellureux et du tellure noir, tous deux insolubles, et de l'acide bromhydrique :

$$2TeBr^2(TeBr^4 + Te) + 3H^2O = TeO^2.H^2O + Te + 4HBr \quad (2)$$

Les alcalis agissent dans le même sens, mais ils dissolvent l'oxyde, et le tellure noir apparaît seul, en raison de son insolubilité. Ces actions des agents hydratants s'observent particulièrement bien en opérant sur la solution éthérée.

L'instabilité du sous-bromure rend impossibles la détermination du point de fusion et celle du point d'ébullition. Nous avons constaté qu'il est soluble dans l'éther et le chloroforme, et, dans les deux cas, moins soluble à — 80° qu'à la température ordinaire.

Les caractères chimiques du sous-bromure sont difficilement observables, d'abord à cause de l'instabilité du produit, et surtout à cause de sa sensibilité à l'action de l'eau, détaillée plus haut. Les meilleures conditions de son emploi sont réalisées par l'usage d'une solution éthérée : toute altération du produit est alors très manifeste.

Le sous-bromure se présente comme un corps non saturé. Cette non-saturation se manifeste très nettement vis-à-vis de l'iode que le corps absorbe pour donner un produit qui présente les caractères d'un bromoiodure de tellure. Cette réaction se fait particulièrement bien en solution éthérée anhydre.

La solution éthérée saturée de $TeBr^2$ précipite en rouge par une solution d'iode dans l'éther. Par évaporation dans le vide sec de la solution surnageante, on obtient de beaux cristaux rouges rubis, assez solubles dans l'éther, donc très différents d'une solution solide $TeBr^4$-TeI^4, le tétraiodure étant à peu près insoluble dans ce dissolvant.

En somme, les faits apportés ici confirment et complètent ceux mis en évidence dans notre note antérieure. La molécule $TeBr^2$

(1) Le caractère hygroscopique est dû très probablement à la formation du brombydrate de Metzner, composé déliquescent ($TeBr^4.HBr.5H^2O$).

(2) Il est possible que transitoirement il se forme un oxyde TeO instable. Cet oxyde, qui a été décrit, a une existence chimique assez mal définie.

peut être isolée par vaporisation, et, suivant que les vapeurs sont refroidies rapidement ou lentement, on obtient le sous-bromure, solide, instable et hygroscopique, ou ses produits de décomposition, solution solide de tétrabromure et de tellure, stable et non hygroscopique. Par une autre voie, on peut obtenir aussi le sous-bromure vrai, comme terme de décomposition limitée du tétrabromure sous l'influence de la lumière, dans un dissolvant tel que l'éther.

On peut donc obtenir à partir de la vapeur, suivant les conditions du refroidissement, deux produits ayant la même composition centésimale correspondant à la formule $TeBr^2$; mais ils se différencient par leur constitution, l'un n'étant qu'un mélange de tétrabromure et de tellure, et aussi par certains caractères, qu'il est intéressant de mettre en parallèle :

	Sous-bromure vrai $TeBr^2$.	Solution solide $TeBr^4$ — Te.
Couleur.....	brun chocolat	noire
Homogénéité.....	homogène	parait homogène seulement si formée à partir d'une vapeur et si recuit suffisant
Stabilité.....	instable	stable
Action eau.....	hygroscopique	non hygroscopique
— alcalis.....	partiellement soluble (résidu Te)	partiellement soluble (résidu Te)
— éther anhydre.	entièrement soluble	partiellement et difficilement soluble (résidu Te)
— iode.....	bromoiodure rouge entièrement sol. éther	très faiblem^t attaquée mélange $TeBr^4$ — TeI^4 ($TeBr^4$ seul est difficilement sol. éther)

Ces deux produits pourraient être regardés comme deux variétés allotropiques, puisqu'il y a coexistence de propriétés différentes avec une même composition centésimale. Ces variétés seraient monotropes. Une telle interprétation ne pourrait être admise, puisque nous savons que, dans chaque cas, on est en présence d'un système chimique différent.

Au point de vue thermique, la formation du sous-bromure aux dépens du tétrabromure et du tellure étant nécessairement endothermique, il s'ensuit que la saturation par le brome des deux premières valences du tellure dégage moins de chaleur que celle des deux dernières. C'est une particularité, l'inverse étant en général observé en chimie.

Toutefois, des cas semblables peuvent être cités, et, par exemple, on peut faire remarquer que les conditions de formation du sous-bromure de tellure sont comparables par de nombreux points à celles qui fournissent l'oxyde de carbone par action du gaz carbonique sur le charbon :

$$CO^2 + C \rightleftarrows 2CO$$

$$TeBr^4 + Te \rightleftarrows 2TeBr^2$$

Les analogies portent sur la valence de l'élément principal (tétravalent), la formation d'un corps (CO ou $TeBr^2$), plus volatil, par action d'un gaz (CO^2 ou $TeBr^4$) sur l'élément solide et non volatil (C ou Te). Les conditions de stabilité de CO et de $TeBr^2$ sont comparables : la formation de l'oxyde de carbone est endothermique, comme celle du sous-bromure, dans les équations ci-dessus.

On sait que la saturation par l'oxygène des deux premières valences du carbone dégage moins de chaleur (26,1 cal.) que la saturation des deux dernières (68,2 cal.) (1). Le même fait doit se retrouver pour la saturation du tellure par le brome.

Enfin la même relation entre la valence, l'instabilité et le caractère non saturé se retrouve pour l'oxyde de carbone et le sous-bromure de tellure. Elle est seulement plus facilement étudiée pour le premier, qui est un gaz, très éloigné de sa zone de stabilité.

(Laboratoire de M. le professeur Lebeau.)

N° 108. — Métallurgie du tellure par voie humide; par M. Pierre HULOT.

(7.11.1921.)

Nous avons déjà vu (Note du *Bulletin* du 2-11-1919) que l'anhydrotellurate de potasse, produit accessoirement dans la préparation de l'acide tellurique par fusion de l'acide tellurique avec du nitrate de potasse, peut se réduire intégralement en tellure pulvérulent en présence de zinc et d'acide chlorhydrique dilué.

Ayant appliqué cette réaction au traitement de la tétradymite et

(1) BERTHELOT, *C. R.*, 1893, t. 116, p. 1333.

au dosage du tellure dans ce minerai, les résultats ont été satisfaisants. Le seul inconvénient du procédé était sa lenteur qui s'accentuait à mesure que l'acide chlorhydrique était saturé par le zinc, ce qui nécessitait l'addition de nouvelles quantités d'acide quand on avait de grandes quantités d'anhydrotellurate à traiter. En remplaçant la source d'hydrogène naissant par un alcali (potasse ou soude) et le zinc par l'aluminium, le temps de la réduction passe de 10 heures à une heure.

Mode opératoire. — S'il s'agit de la tétradymite, le mode opératoire pour extraire le tellure est le même que celui indiqué au *Bulletin* du 10-12-1919; mais une fois l'anhydrotellurate séparé du soufre, du sélénium et du bismuth, on le met en contact avec de la potasse ou de la soude à 20 0/0 et des fragments d'aluminium. La réduction se fait très rapidement, à froid. On attend que l'aluminium employé soit disparu et, après repos, dilution et décantation, on filtre sur papier Berzélius à grains très serrés, étant donné l'état de division extrême du tellure précipité.

Les quantités de soude ou de potasse à employer sont les suivantes : 200 cc. d'alcali à 20 0/0 pour 30 gr. d'anhydrotellurate qui donnera environ 65 0/0 de tellure (l'anhydrotellurate de K en contient 64 0/0 et celui de Na 66 0/0). Le poids de l'aluminium à employer est le même que celui du tellure qui sera précipité, soit pour 30 gr. d'anhydrotellurate 20 gr. d'aluminium environ. Il importe de ne pas mettre un excès de métal à cause de la précipitation possible d'aluminates basiques. L'excès d'alcali ne présente aucun inconvénient.

L'aluminium employé doit être aussi pur que possible. S'il contient du cuivre, il ne peut convenir, ce métal se précipitant en même temps que le tellure souillerait ce dernier et serait impossible à séparer à cause de la facile attaque par AzO^3H du tellure réduit.

Un aluminium contenant jusqu'à 5 0/0 de fer peut convenir, la facile dissolution du fer précipité pouvant se faire par HCl dilué sans altérer le tellure.

Ce procédé permet aussi de doser le tellure dans la tétradymite.

N° 109. — Sur une méthode générale pour l'obtention des carbures des métalloïdes et sur l'existence des carbures de phosphore et de l'arsenic; par E. de MAHLER.

(19.10.1921).

Jusqu'à l'heure actuelle, il n'existait pas de méthodes générales pour obtenir les carbures des métalloïdes, la plupart des métalloï-

des n'agissant ni avec le charbon à des températures élevées, ni avec l'acétylène à des températures modérées et leurs oxydes ne réagissant pas avec ce dernier gaz en solution ammoniacale.

J'ai essayé d'obtenir les carbures des métalloïdes, en appliquant une méthode analogue à celle trouvée par Pfeiffer pour obtenir la synthèse des composés organométalliques. Notamment j'ai fait agir les métalloïdes halogénés sur les composés de Iotsitsch (1) :

$$\mathrm{Hal.\,Mg{-}C{\equiv}C{-}Mg.Hal}$$

La réaction s'écoule en solutions éthérées et à la température ordinaire quantitativement d'après le schéma :

$$\mathrm{Med^{n}.Hal^{m}} + m\,\mathrm{Hal\,Mg{-}C{\equiv}C{-}Mg.Hal} = 2m\,\mathrm{Mg\,Hal^{2}} + \mathrm{Med^{n}(C{\equiv}C)^{m}}$$

I. — *Carbure de phosphore.*

Par action du trichlorure de phosphore sur le composé de Iotsitsch :

$$\mathrm{P{-}Cl_3} + \mathrm{IMg{-}C{\equiv}C{-}MgI}\ (\times 3) = \mathrm{P{=}P{-}C{\equiv}C{-}P} + 3\,\mathrm{MgI^{2}} + 3\,\mathrm{MgCl^{2}}$$

C'est un précipité amorphe, blanc teinté de jaune insoluble dans les solvants ordinaires et inattaquable ni par les acides, ni par les alcalis, ni dilués, ni concentrés, ni à froid, ni à chaud.

En chauffant légèrement, il s'enflamme et brûle en dégageant eu abondance des fumées blanches de l'anhydride phosphorique mais sans aucun dégagement de charbon.

On a pu établir sa composition en recueillant dans l'eau l'anhydride phosphorique qui résulte de la combustion et en titrant la solution ainsi obtenue et préalablement bouillie.

Trois analyses concordantes ont donné :

P = 46,21 0/0 alors que la composition P^2C^6 exige 46,22 0/0.

II. — *Carbure d'arsenic.*

Par action du chlorure d'arsenic, sur le composé de Iotsitsch :

$$\mathrm{As{-}Cl_3} + \mathrm{IMg{-}C{\equiv}C{-}MgI}\ (\times 3) = \mathrm{As{=}As{-}C{\equiv}C{-}As} + 3\,\mathrm{MgI^{2}} + 3\,\mathrm{MgCl^{2}}$$

précipité brun amorphe, aussi insoluble dans les solvants ordinaires, inattaquable par les acides et les alcalis. Explosible en l.

(1) *Journ. chim. phys. russe*, 1902, t. **34**, p. 242.

chauffant ou en le frottant légèrement, sa détonation est suivie d'un dégagement de l'arsenic et de charbon.

La composition de ce corps a été établie en le décomposant dans un tube scellé et en recueillant le charbon dégagé sur un filtre. L'arsenic a pu être éliminé d'abord en le faisant sublimer dans le tube même, puis en lavant le charbon avec une solution d'hypochlorite de soude.

La moyenne de trois analyses a donné :

C = 32,44 0/0 alors que la composition As^2C^6 exige également C = 32,44 0/0.

Il est à prévoir que le procédé décrit serait applicable pour obtenir des carbures aussi de plusieurs métaux comme par exemple de Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, etc.

Je me réserve dans l'avenir l'étude des carbures des métaux et métalloïdes obtenus par la méthode indiquée (1).

N° 110. — Études sur les alcoylations. I. Alcoylation du sulfite de sodium; par MM. H. BAGGESGAARD-RASMUSSEN et SVEN WERNER.

(27.9.1921.)

On sait que l'action des alcoylhaloïdes sur les sulfites de sodium ou de potassium donne naissance à la formation des sels des acides sulfoniques aliphatiqnes.

Avant de décrire nos propres études sur cette réaction, il faut mentionner les résultats principaux des travaux d'autres auteurs qui ont étudié la réaction en question. Bender et Collmann (2) n'ont étudié la réaction entre le sulfite de sodium et l'iodure d'éthyle qu'à des températures assez élevées, c'est-à-dire entre 130° et 150°, tandis que Hemilian (3) a montré que ladite réaction a lieu déjà à 100°, et Arbusow et Pischtschimuka (4) ont constaté des réactions analogues déjà à la température ordinaire. De plus, Kurbatow (5) a étudié la réaction correspondante entre l'iodure d'éthyle et le sulfite d'argent et Stillich (6) a montré que l'acide

(1) Le contenu de cette note a été communiqué dans une séance de la Société de Chimie et de Physique russe dont le procès-verbal a paru dans le journal de cette Société, 1916, t. **48**, p. 1965.

(2) *Ann. Chem.*, 1868, t. **148**, p. 97 et 101.

(3) *Ann. Chem.*, 1873, t. **168**, p. 145.

(4) *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1909, t. **41**, p. 454.

(5) *Ann. Chem.*, 1874, t. **173**, p. 7.

(6) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1906, t. **73**, p. 538 et t. **74**, p. 51.

sulfoacétique est formé aisément par l'action d'un sulfite d'alcali sur l'acide chloroacétique. Enfin, l'un de nous a montré, dans un mémoire précédent (1), que l'action du sulfite de sodium sur le sulfite neutre d'éthyle donne naissance à l'éthylsulfonate de sodium.

Comme il était très vraisemblable que cette dernière réaction est intermédiaire de la formation des sulfonates aliphatiques dans les réactions citées ci-dessus, et le mécanisme de la réaction n'étant pas encore connu, nous avons étudié ces phénomènes de nouveau, et c'est en appliquant les mesures de la cinétique des réactions que nous avons réussi à montrer, comme on va le voir, que dans une solution de sulfite de soude neutre, ce sel-ci existe sous deux formes différentes, de façon qu'il s'agit d'une tautomérie correspondant au symbole :

$$\begin{matrix} Na \\ NaO \end{matrix}\!\!>\!^{VI}SO^2 \rightleftharpoons \begin{matrix} NaO \\ NaO \end{matrix}\!\!>\!^{IV}SO \qquad (I)$$

D'après nos mesures, il faut admettre qu'*environ 88 0/0 de la quantité totale du sel se trouve dans la solution sous la forme contenant du soufre hexavalent*, tandis que le reste est présent sous la forme symétrique. Ce n'est que le premier de ces deux sels qui réagit sur l'iodure d'alcoyle suivant l'équation :

$$\begin{matrix} Na \\ NaO \end{matrix}\!\!>\!^{VI}SO^2 + I\,Alc \rightarrow \begin{matrix} Alc \\ NaO \end{matrix}\!\!>\!^{VI}SO^2 + NaI \qquad (II)$$

Or, par suite de ladite tautomérie, la concentration de l'espèce chimique réagissant selon cette équation n'est que d'environ 88 0/0 de la concentration globale du sel sulfureux. Mais, d'un autre côté, le sel $(NaO)^2SO$, ne réagissant pas lui-même avec l'iodure d'alcoyle, se transforme en sel $NaSO^2.ONa$ au fur et à mesure que ce dernier réagit avec l'iodure d'alcoyle, à cause de la tautomérie, qui demande que l'équilibre entre les deux formes tautomériques soit rétabli.

L'examen de la cinétique de la réaction se fait à l'aide des déterminations de la diminution de la concentration en sulfite de soude et de l'accroissement de la concentration en ions iode. Mais il va de soi que, à cause de la tautomérie, les mesures doivent être soumises à un calcul tout spécial, pour aboutir à la détermination des constantes de la vitesse de réaction.

(1) *D. ch. G.*, 1919, t. **52**, p. 1069.

Méthodes analytiques.

Dosage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfonique aliphatique. Pour le dosage de l'acide sulfureux, une quantité de la solution à examiner fut, à l'aide d'une pipette, introduite dans un excès d'une solution aqueuse de I^2 en KI à titre connu et acidulée d'*avance* avec de l'acide chlorhydrique dilué. L'excès d'iode fut titré à l'aide d'une solution de $Na^2S^2O^3$ 0,05 *n*; la différence entre la quantité totale d'iode et l'excès d'iode titré donne la quantité d'acide sulfureux présente au temps *t*, tandis que la différence entre la quantité d'acide sulfureux trouvée au temps *t* et la quantité présente au temps 0 correspond à la quantité d'acide alcoyl-sulfonique formée au temps *t*.

Dosage de l'ion iode. — Une quantité déterminée de la solution en question est additionnée d'acide nitrique dilué et, ensuite, d'une solution de $KMnO^4$ 0,1 *n*, afin que l'acide sulfureux soit transformé en acide sulfurique. Le $KMnO^4$ ajouté se décolore instantanément, et la fin de la réaction s'annonce par une coloration jaunâtre, due à la libération d'une trace d'iode. Dans la solution ainsi préparée l'ion iode peut être déterminé à l'aide d'une solution de $AgNO^3$ 0,05 *n*, suivant la méthode de *Volhard*.

Détermination des concentrations des iodures d'alcoyle. — Ces iodures étant assez volatils à l'état pur, il était nécessaire de déterminer directement la concentration initiale des solutions en question. Le dosage fut effectué en saponifiant d'abord l'iodure par addition d'une solution de CH^3ONa 2 *n* à la solution à examiner; après 24 heures à température ordinaire, la saponification est terminée et l'iode peut être déterminé de la manière indiquée ci-dessus.

Mesure de la vitesse de réaction.

Dans l'intention de suivre, au sein d'un milieu homogène, la réaction entre le sulfite de sodium et l'iodure d'éthyle ou de méthyle, nous nous sommes servis d'un mélange d'eau avec 30 0/0 d'alcool méthylique, mélange qui s'est montré capable de dissoudre les deux composants.

Voici comment nous avons procédé :

Trois récipients contenant les liquides indiqués ci-dessous furent chauffés à 25° dans l'étuve :

1° Une dissolution de l'iodure alcoylique dans un mélange de 300 cc. d'alcool méthylique absolu et de 150 cc. d'eau. Ce

mélange était renfermé dans un ballon jaugé de 1 litre de capacité (en étendant l'alcool méthylique avec de l'eau, on évitera le changement de température qui sans cela sera produit par l'addition de la solution de sulfite diluée);

2° La proportion calculée de solution concentrée de sulfite sodique de titre connu (récemment établi), additionnée d'eau exempte d'air, en quantité telle que le mélange occupait un demi-litre;

3° De l'eau dépourvue d'air, destinée à compléter à un litre le volume total du mélange de réaction.

Lorsque, après dix minutes de repos dans l'étuve, ces liquides eurent atteint la température de 25°, on versa la solution de sulfite dans celle de l'iodure alcoylique. Le récipient qui avait renfermé la solution sulfitique fut rincé avec un peu d'eau, et on compléta à un litre le volume du mélange réagissant en ajoutant de l'eau.

Sur ces mélanges on préleva à différentes époques des quantités déterminées, pour les titrer de suite. La réaction marche trop vite pour pouvoir être réalisée dans des vases clos; des essais de contrôle ont permis de constater que l'oxydation n'entre pas en jeu.

Les résultats de ces essais se trouvent groupés dans les tableaux ci-annexés.

TABLEAU I.

Le mélange de réaction contenait par litre :

0,1014 mol. CH^3I et 0,0991 mol. Na^2SO^3.

10 cc. ont été titrés.

Temps en minutes.	Ion iode en cc. de solution au 1/20. — Trouvé.	Calculé.	Sulfonate en cc. de solution au 1/10 (0.05 mol.). — Trouvé.	k.
1,37	7,01	6,98	7,06	»
3,9	11,49	10,53	11,52	3,21
8,67	14,87	14,32	14,83	3,19
13,67	16,12	16,12	16,19	2,46
19,28	17,17	17,10	17,09	3,37
29,32	17,78	17,90	17,89	1,89
40,53	18,33	18,50	18,41	1,64
55,38	18,76	18,88	18,81	2,70
70,15	19,05	19,05	19,04	3,23
100,78	19,40	19,50	19,33	3,92
24 heures	20,27	»	19,82	»

TABLEAU II

Le mélange de réaction contenait par litre :

0,037 mol. CH^3I et 0,0382 mol. Na^2SO^3.

25 cc. ont été titrés.

Temps en minutes.	Ion iode en cc. de solution au 1/20. — Trouvé.	Calculé.	Sulfonate en cc. de solution au 1/10 (0,05 mol). — Trouvé.	K.
2,5	4,23	4,27	4,10	»
8,1	8,95	9,22	8,83	29,00
15,0	11,63	12,10	11,60	5,14
26,2	13,97	14,30	14,16	4,40
42,3	15,56	15,72	15,50	3,05
67,0	16,58	16,70	16,50	2,86
102,9	17,40	17,45	17,35	3,51
24 heures	18,53	»	19,24	»

TABLEAU III.

Le mélange de réaction contenait par litre :

0,0171 mol. CH^3I et 0,0191 mol. Na^2SO^3.

40 cc. ont été titrés.

Temps en minutes.	Ion iode en cc. de solution au 1/20. — Trouvé.	Calculé.	Sulfonate en cc. de solution au 1/10 (0,05 mol.). — Trouvé.	K.
1,5	0,81	0,83	0,99	»
7,1	3,98	4,67	3,83	3,12
18,25	7,40	7,44	7,11	3,26
34,5	9,72	9,66	9,47	3,38
54,8	»	»	10,54	3,33
55,7	11,13	11,08	»	»
84,6	»	»	11,98	4,06
85,6	12,23	12,20	»	«
125,0	»	»	12,89	3,95
126,6	12,88	12,88	»	»
24 heures	13,75	»	15,35	»

TABLEAU IV.

Le mélange de réaction contenait par litre :

0,0951 mol. CH^3I et 0,0260 mol. Na^2SO^3.

20 cc. ont été titrés.

Temps en minutes.	Ion iode en cc. de solution au 1/20. — Trouvé.	Calculé.	Sulfonate en cc. de solution au 1/10 (0,05 mol.). — Trouvé.	K.
1,3	3,51	3,70	3,57	»
4,4	6,98	7,50	7,24	2,76
8,4	9,34	8,70	9,15	3,96
13,4	10,12	10,00	10,15	3,75
21,5	10,39	10,34	10,31	»
42,0	10,59	»	10,40	»

TABLEAU V

Le mélange de réaction contenait par litre :

0,0177 mol. C^2H^5I et 0,0205 mol. Na^2SO^3.

40 cc. ont été titrés.

Temps en minutes.	Ion iode en cc. de solution au 1/20. — Trouvé.	Calculé.	Sulfonate en cc. de solution au 1/10 (0,05 mol.). — Trouvé.	K.
4,0	0,82	0,57	1,07	»
26,3	3,36	3,26	4,35	0,53
62,7	6,10	5,95	5,67	0,56
99,9	7,44	7,50	6,98	0,41
132,0	8,10	8,25	7,98	0,34
3 jours	14,14	»	16,40	»

Les dosages d'iodure sont exprimés en centimètres cubes de solution de $AgNO^3$ norm. au 1/20. Le dosage de sulfonate est représenté par la différence entre la quantité d'iode consommée et la quantité originaire de sulfite; il est exprimé en centimètres cubes de solution normale au 1/10.

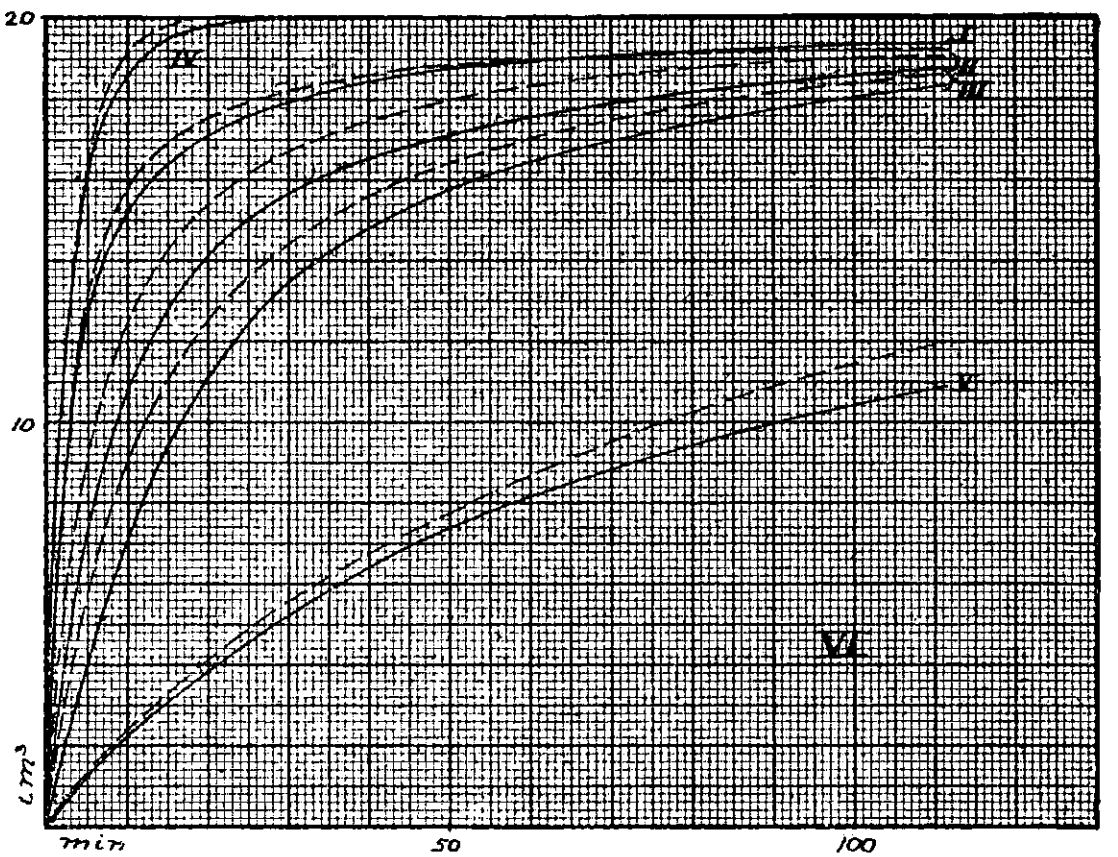
Le tableau I montre une bonne concordance entre les dosages de sulfite et ceux d'iodure, et dans la plupart des autres cas les écarts ne sont guère plus considérables que ceux qu'on devrait attendre d'après les erreurs expérimentales auxquelles uue technique aussi délicate que celle employée est naturellement susceptible de donner lieu.

Calculs.

Si, sur la base de ces essais, on recherche l'ordre de réaction en calculant les constantes d'un processus bimolaire ordinaire, on verra que K, loin d'avoir une valeur constante, présente de grandes irrégularités, ainsi que le montrent nos tableaux I, II, III et IV. K a été calculé d'après la formule ordinaire :

$$K = \frac{v\,2.306}{N(t_2 \div t_1)(a \div b)} \log_{10} \frac{(a \div x_2)(b \div x_1)}{(b \div x_2)(a \div x_1)}$$

où a = la concentration initiale de l'iodure d'alcoyle; b = la concentration initiale du sulfite de sodium; v = le volume titré de



Courbes I.

mélange de réaction; $n = 0,05$, la normalité de la solution de nitrate d'argent et x_1 et x_2 sont le nombre des centimètres cubes

de solution de nitrate d'argent consommés, respectivement aux temps t_1 et t_2.

Dans le but de mettre en évidence les anomalies que présente la réaction, nous avons tâché de constater quelle serait la marche d'une réaction bimolaire ordinaire, les concentrations restant les mêmes et l'essai I servant de base (c'est-à-dire que, à une concentration molaire de 0,1 pour les deux corps réagissants, 50 0/0 auront été convertis dans l'espace de 2,5 minutes). Les résultats sont résumés par le tableau de courbes I, où les lignes pleines représentent les réactions mesurées, et les lignes pointillées les réactions calculées. Les calculs ont été faits d'après le même principe que l'équation dans la dernière partie de ce mémoire.

Les courbes font voir bien nettement que dans les premiers temps la réaction marche plus lentement qu'on ne l'avait calculé, et que dans la suite elle prend une allure plus rapide.

Remarques sur les tableaux de courbes.

Tableau de courbes I. Les lignes à trait plein indiquent les processus examinés, le temps en minutes étant porté en abscisse, le nombre de centimètres cubes de solution de nitrate d'argent norm. au 1/20, en ordonnée. Toutes les réactions ont été recalculées en une valeur définitive correspondant à 20 cc. de cette même solution. — Les lignes pointillées indiquent la marche que prendrait un simple processus bimolaire aux mêmes concentrations. — Les chiffres romains correspondent aux numéros des tableaux.

Tableau de courbes II. Les lignes pleines se rapportent, comme précédemment, aux processus examinés, les pointillées à ceux calculés d'après les équations (6) et (7).

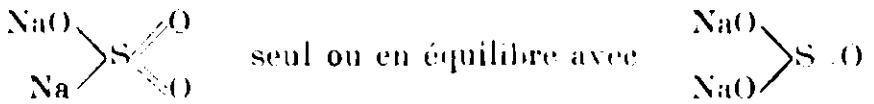
Discussion des résultats.

On trouve dans la littérature un grand nombre d'exemples qui montrent que, par alcoylation de sels oxygénés, l'alcoyle ne va pas à l'atome d'oxygène. Parmi les diverses réactions qui ont lieu dans des solutions aqueuses ou alcooliques, nous pouvons en citer deux qui sont essentiellement analogues à celle qui nous occupe : L'éther acétylacétique sodé est, on le sait, un sel de forme énolique (1) et l'alcoylation de ce sel n'en conduit pas moins, principalement, à des dérivés de forme cétonique ; Slater et ses colle-

(1) *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 1147.

borateurs (1), étudiant l'alcoylation du thiosulfate de sodium, ont constaté que, par de simples réactions bimolaires, on arrive à des combinaisons où le groupe alcoyle se trouve lié à l'atome de soufre, et qu'il ne se produit aucune réaction à l'atome d'oxygène.

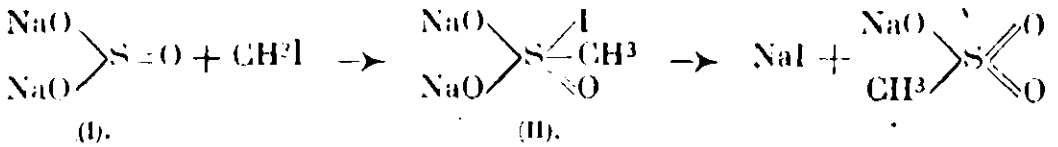
La constitution du sulfite de sodium n'a pas été jusqu'ici établie avec certitude; mais on lui assigne généralement la formule :



bien qu'on n'ait pu prouver péremptoirement l'exactitude d'aucune de ces formules.

Des recherches optiques ont été exécutées par C. S. Garrow (2) et surtout par K. Schaefer (3).

Ce dernier, qui a examiné les spectres d'un certain nombre de sulfites, a remarqué que, alors que les sulfonates aliphatiques, même en solutions assez concentrées, n'absorbent pas la lumière ultra-violette, il y a une différence caractéristique entre le spectre du méthylsulfite de sodium et celui du sulfite de sodium. Selon Schaefer il n'est pas légitime, s'appuyant sur ces spectres, d'admettre une formule de sulfite à soufre hexavalent; il considère même qu'il ne peut être question d'établir deux formules pour le sulfite parce que dit-il — d'accord en cela avec A. Werner, — des atomes appartenant à la deuxième sphère ne peuvent pas être attachés à des atomes ionogènes déterminés. Quant au fait que l'alcoylation conduit à un sulfonate, il l'explique, avec H. Kauffmann (4), par le processus suivant :



Ce qui est certain, c'est que, s'il y a réellement formation d'un pareil produit intermédiaire (II), il doit être très instable; car on devait s'attendre à ce qu'une semblable combinaison de soufre hexavalent ne réduisit pas l'iode, et dès lors il y aurait des différences dans les dosages d'iodure et de sulfonate; or, nos essais montrent, tout au contraire, une bonne concordance. Il y a plus : si la séparation de l'ion iode se fait aussi vite que la fixation de

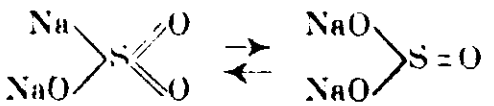
(1) *Transact. Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 1236.
(2) *Transact. Chem. Soc.*, 1915, t. **107**, p. 1324.
(3) *Zeit. f. anorg. Ch.*, 1918, t. **104**, p. 212.
(4) *Die Valenzlehre*, Stuttgart, 1911, p. 173.

l'iodure de méthyle, le processus serait bimolaire, et la marche anormale de celui-ci reste donc inexpliquée.

Les anomalies ne sauraient non plus être expliquées par des réactions accessoires conduisant à la formation d'éther de méthyle; car en ce cas il y aurait encore des différences dans les dosages d'iodure et de sulfite.

Des tentatives d'expliquer la marche de la réaction, en admettant une catalyse négative due à des produits de réaction, n'ont pas eu plus de succès; car des essais faits en présence de ces produits ont montré une marche identique de la réaction. Pour être complets, nous ajoutons qu'il en a été de même dans des essais où le liquide avait été rendu basique par addition d'hydroxyde de sodium, en sorte qu'on a abouti à une concentration en ions hydrogène pareille à celle d'une solution de sulfite de sodium.

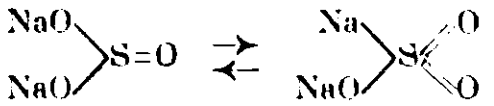
Quant à établir une formule empirique pour définir le cours de la réaction et mettre par là de l'ordre dans nos matériaux numériques, cela nous a paru peu satisfaisant. Nous estimons que, pour expliquer le processus de la réaction, il est légitime d'admettre que, dans la solution de sulfite sodique, il y a équilibre entre deux formes, soit :



et que la conversion de l'une de ces formes en l'autre se passe avec une vitesse limitée. On verra qu'au moyen de cette hypothèse on arrivera à l'explication cherchée.

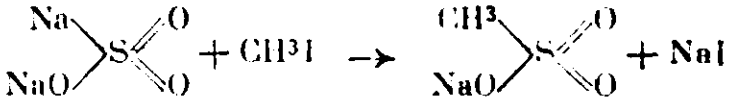
Calculs.

On peut imaginer que le processus par lequel le sulfite de sodium est alcoylé se fait en deux temps :



(I

et :



(II

Désignons par b la concentration globale de sulfite, par x la proportion de « forme de sulfonate », par a la concentration en iodure d'alcoyle, enfin par y la quantité formée d'ion iode ou de sulfonate; on pourra alors exprimer de la façon suivante la vitesse

du processus (I) qui, on le sait, n'a lieu que lorsqu'une des formes en jeu est consommée :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(b + x) + k'_1(x + y) \tag{1}$$

La vitesse du processus (II) prendra la forme :

$$\frac{dy}{dt} = k_2(a + y)(x + y) \tag{2}$$

Dans une solution de sullite pure, où il y a équilibre entre les deux formes, on a $\frac{dx}{dt} = 0$ et $y = 0$; si l'on pose $x = \alpha b$, où α signifie le degré de conversion de Na^2SO^3, d'après l'équation (1), les relations existant entre k_1, k'_1 et α pourront s'exprimer comme suit :

$$\frac{k_1}{k'_1} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} - k_1 \tag{3}$$

Les deux équations différentielles simultanées (1) et (2) ne peuvent pas être intégrées suivant les méthodes habituelles. Il faut, par conséquent, recourir à une intégration approchée. Celle-ci a été effectuée dans la supposition que $\frac{dx}{dt}$ et $\frac{dy}{dt}$ sont constants, égalant $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ et $\frac{\Delta y}{\Delta t}$ depuis le temps $t = t_0$ jusqu'au temps $t = t_0 + \Delta t$ (1).

Les équations (1) et (2) pourront alors s'écrire ainsi :

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k_1\left[b + \left(x_0 + \frac{\Delta x}{2}\right)\right] + k'_1\left[x_0 + \frac{\Delta x}{2} + \left(y_0 + \frac{\Delta y}{2}\right)\right] \tag{4}$$

et :

$$\frac{\Delta y}{\Delta t} = k_2\left[a + \left(y_0 + \frac{\Delta y}{2}\right)\right]\left[x_0 + \frac{\Delta x}{2} + \left(y_0 + \frac{\Delta y}{2}\right)\right] \tag{5}$$

où x_0 et y_0 représentent, respectivement, la grandeur de x et de y au moment t_0.

En négligeant les membres d'un ordre supérieur et en simpli-

(1) Un principe semblable a été adopté par W. Federlin, *Zeitschr. phys. Chem.* 1902, t. 41, p. 565; voir aussi : J. W. Miller, *Higher Mathematics for Students of Chemistry*, p. 333 (London 1916).

fiant un peu les expressions, nous avons obtenu les équations suivantes :

$$\Delta x = \Delta t \left[k'(b - x_0) \div k'_1 \left(x_0 \div (y_0 + \frac{\Delta y}{2}) \right) \right] \quad (6)$$

et :

$$\Delta y = \frac{(a \div y^0)(x_0 \div y_0)}{\frac{1}{\Delta t \,.\, k_2} + \frac{1}{2}((a \div y_0) + (x_0 \div y_0))} \quad (7)$$

au moyen desquelles, si les constantes sont connues, on peut calculer d'abord Δy et ensuite Δx pour $t = 0$, ou $x = \alpha b$ et $y_0 = 0$ (La valeur de Δt, dans notre calcul, était comprise entre 2,5 et 10 minutes).

On a ainsi les valeurs de x et de y au moment Δt, et l'on peut dès lors trouver à nouveau Δx et Δy et conséquemment établir ainsi la relation entre y et t, laquelle nos mesures devaient aussi fournir. (Dans l'équation (7), pour plus d'exactitude, x_0 fut remplacé par $x_0 + 1/2\,\Delta x'$, où $\Delta x'$ est égal à Δx de l'époque précédente).

Afin de trouver les constantes, un des essais fut différencié numériquement, de telle sorte que la vitesse $\frac{dy}{dt}$ fut exprimée comme fonction du temps. On peut maintenant tracer une courbe, en t portant en abscisse, et en ordonnée $\frac{\frac{dy}{dt}}{a \div y}$ ($= k_2(x - y)$; comp. (2)).

Par intégration approchée, de la même manière que ci-dessus, on peut établir comment x varie avec le temps, à l'aide de l'équation :

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k_1 \left[b \div \left(x_0 + \frac{\Delta x}{2} \right) \right] \div k'_1 \left(x + \frac{\Delta x}{2} \div y \right) \quad \text{comp. (4)}$$

qui au moyen de (3) donne :

$$\Delta x = \frac{\alpha b \div x_0 + (1 - \alpha) y}{\frac{\alpha}{k_1 \Delta t} + \frac{1}{2}} \quad (8)$$

La valeur de y correspondant à une valeur donnée de t, peut être tirée de la courbe expérimentale, et α et k_1 sont remplacés par différentes valeurs.

On peut ainsi trouver une courbe de $x \div y$, pour la comparer avec celle de $k_2(x \div y)$, qui est dressée d'après l'essai. Par tâton-

nements on pourra alors trouver les valeurs de k_2, k_1 et α qui donnent la meilleure concordance entre les deux courbes.

(Que cette méthode approchée soit bien admissible, nous l'avons pu vérifier par ce fait, qu'au moyen des valeurs de k_2, k_1 et α déterminées par elle nous avons pu reproduire bien exactement l'essai dont nous étions partis.)

Une valeur approximative de k_2 peut être obtenue par le calcul de $\frac{\frac{dy}{dt}}{a-y}$ $(=k_2(x-y))$ pour deux moments au début du processus (soit à deux minutes d'intervalle). Si alors nous supposons que x soit constant, égal à αb, nous pourrons trouver les valeurs approximatives de k_2 et de α.

De cette façon nous avons trouvé $k_2 = 3,2$ et $\alpha = 0,9$ env. Ces valeurs pourront alors servir de base au calcul plus exact des trois quantités.

Nous avons ainsi trouvé $k_2 = 3,70$, $\alpha = 0,88$, $k_1 =$ env. 0,05. Au moyen de l'essai dont nous sommes partis, on ne pouvait s'attendre à trouver que l'ordre de grandeur de k_1, vu que son influence est très minime. Cette quantité peut être mieux déterminée à l'aide de l'essai IV, où son influence est décisive pour la marche de la réaction.

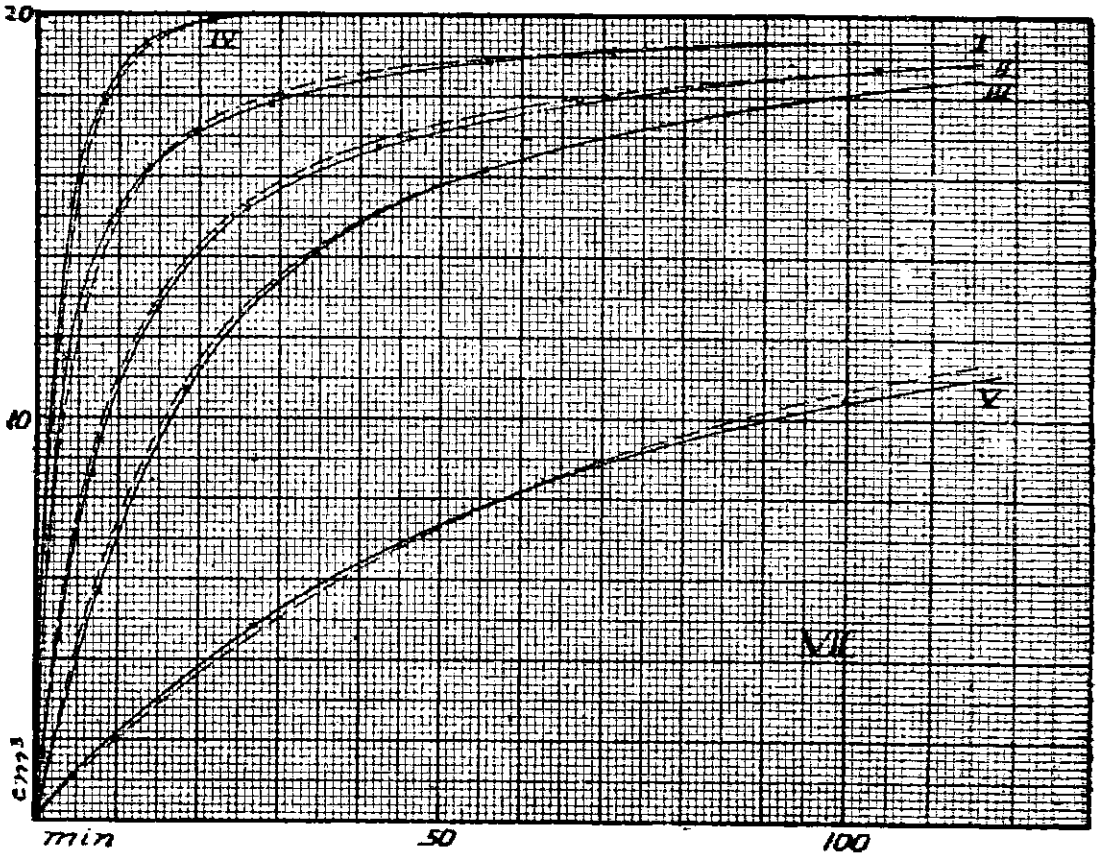
C'est ainsi que nous avons obtenu la valeur exacte de k_1, à savoir 0,20.

Nous avions maintenant toutes les constantes et, conséquemment, étions à même de calculer les essais à l'aide des équations (6) et (7). Les valeurs calculées se trouvent consignées dans les cinq tableaux et, pour plus de clarté, nous avons exprimé les résultats graphiquement sur le tableau de courbes II, où les lignes pleines représentent les processus mesurés, les lignes pointillées les processus calculés.

En calculant la tangente de la courbe en deux points voisins, on peut, comme il a été indiqué plus haut, trouver k_2; par l'essai V on a constaté que pour C^2H^5I il était égal à 1,2. Le calcul de l'essai se fait exactement de la même manière que précédemment, puisque α et k_1 sont les mêmes. La courbe calculée coïncide sensiblement avec celle trouvée, bien que sa dernière partie soit située un peu plus haut, probablement par suite de l'oxydation du sulfite, laquelle dans cette réaction joue un rôle beaucoup plus important que dans les précédentes, plus rapides.

Il résulte donc de ces calculs que nous avons ici trouvé une

manière d'expliquer la marche anormale du processus étudié. Celui-ci est sans doute loin d'être le seul qui se conduise ainsi. En fait, la réaction entre les sels de l'acide chloroacétique et le cyanure de potassium donne également une constante décroissante, et il se peut que ce fait se laisse expliquer d'une façon analogue. Une recherche cinétique sur les alcoylations qui donnent des résultats « anormaux » est, en somme, désirable, et nous poursuivrons ces investigations.



Courbes II.

En ce qui concerne les sulfités, le α trouvé pourra être considéré comme une première approximation. Nous avons en vain cherché d'autres réactifs permettant de déterminer cette quantité par une autre voie. Pour ce qui regarde les alcoylations « anormales », nous pensons pouvoir, en attendant mieux, avancer cette hypothèse, que dans les solutions aqueuses il y a équilibre entre deux sels de constitution différente, dont seulement l'un subit l'alcoylation, et cela de telle manière que le groupe alcoyle *ne* va *pas* à l'atome d'oxygène. Lorsque nous nous serons procuré et calculé des données expérimentales plus complètes, on verra si cette hypothèse est vraie.

En terminant, nous tenons à remercier ici encore, très chaleu-

reusement, M. le Professeur et Docteur E. Biilmann du précieux concours qu'il nous a prodigué au cours de ces recherches.

Résumé.

Les résultats de nos expériences peuvent être résumés comme suit :

I. — La réaction ayant lieu entre le sulfite de sodium et l'iodure de méthyle et d'éthyle conduit quantitativement à la formation de sulfonate d'alcali.

II. — C'est une réaction essentiellement bimolaire, bien qu'elle montre une allure assez irrégulière, surtout vers la fin.

III. — On peut s'expliquer la marche anormale de la réaction en admettant que dans les solutions de sulfite de sodium il s'établit un état d'équilibre entre ces deux formes :

(I). (II).

et que la première seule subit l'alcoylation, l'atome de sodium lié à l'atome de soufre étant remplacé par le groupement alcoyle.

IV. — Nos calculs ont donné comme résultat approché, que les solutions de sulfite sodique contiennent environ 88 0/0 de la forme I et 12 0/0 de la forme II.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague, en janvier 1921).

N° 111. — A propos du dosage du tanin dans les vins; par M. Philippe MALVEZIN.

(7.10.1921.)

Dans le numéro de septembre 1921 (t. 29-30, n° 9) du *Bulletin de la Société Chimique de France*, M. J. Clarens décrit une méthode fort ingénieuse d'application des lois de la cinétique chimique à l'analyse quantitative. Au cours de son travail, très documenté, l'auteur indique comment on pourrait en déduire une méthode exacte de dosage du tanin dans les vins et, à cet égard, il critique celle que j'ai proposée il y a tantôt dix ans.

« J'ai essayé, dit l'auteur, d'appliquer le procédé opératoire décrit par M. Malvezin, dans le *Bulletin de la Société Chimique* du 20 mars 1912. Je dois déclarer que pour le calcul des résultats,

je dois adopter un coefficient tout autre que celui que propose M. Malvezin. »

Ici je regrette que M. Clarens ne nous donne pas le coefficient qu'il a adopté.

Il est évident qu'un dosage *très serré* comme celui envisagé par l'auteur, doit tendre à l'oxydation totale des tanins et que, par suite, on ne devrait arrêter l'allusion de la solution de permanganate qu'après oxydation complète; or, dans ma méthode, je m'arrête lorsque la coloration rosée met *trois minutes* à disparaître. A ce moment, il est évident que rigoureusement tout le tannin n'est pas oxydé; mais n'oublions pas — et c'est là-dessus que j'attire l'attention de M. Clarens — que j'ai intitulé ma méthode : *procédé commode et rapide*, or, en œnologie il n'est malheureusement pas toujours possible de disposer du temps nécessaire pour faire des dosages rigoureux qui, du reste, ne sont pas toujours indispensables et qui, enfin, ne pourraient pas sans inconvénient être introduits dans des laboratoires d'œnologie.

Mon but était de simplifier ce qui existait déjà tout en donnant, cependant, une précision bien rarement atteinte par les anciennes méthodes.

On peut, du reste, augmenter encore la précision, en continuant d'ajouter le permanganate jusqu'au moment où la teinte rosée ne disparait plus, mais je persiste à considérer cette précaution comme superflue dans les analyses des vins.

Mes dosages de contrôle sur des solutions titrées me permettent de recommander sans modification, le mode opératoire que j'indiquais en 1912.

Le Gérant : G. REMONT.

Paris — Imp. Paul Dupont (Cl.). — 12.12.1921.